N° d'ordre :

A.O. 8069

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre BOUANICH

Sujet : Action de perturbateurs sur le spectre rovibrationnel de l'oxyde de carbone.

Soutenue le 21 MAR. 1973 Février 1973 devant la Commission d'examen

M. P. BARCHEWITZ — Président

MM. R. DAUDEL
A. HADNI
L. GALATRY
C. HAEUSLER
— Examinateurs

N° d'ordre :

A.O. 8069

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS VI

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre BOUANICH

Sujet : Action de perturbateurs sur le spectre rovibrationnel de l'oxyde de carbone.

Soutenue le Février 1973 devant la Commission d'examen

M. P. BARCHEWITZ — Président

MM. R. DAUDEL, A. HADNI, L. GALATRY, C. HAEUSLER — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire d'Infrarouge de l'Université de Paris VI, sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ. Je le prie de trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'attention constante qu'il a bien voulu porter à cette étude et pour m'avoir donné les moyens de la mener à son terme.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur DAUDEL de l'Université de Paris VI, en acceptant de faire partie du Jury de cette thèse et l'en remercie respectueusement.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur HADNI de l'Université de Nancy, qui a toujours suivi avec bienveillance la progression de mon travail.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur le Professeur GALATRY de l'Université de Besançon, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepter de prendre part au Jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur C. HAEUSLER, Maître de Conférences à l'Université de Rennes pour l'attention généreuse avec laquelle il a dirigé ce travail et pour la compréhension dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je désire également associer à ces remerciements Monsieur C. BRODBECK pour sa contribution à la partie expérimentale ainsi que Messieurs C. BOULET et P. ISNARD, pour les fructueux entretiens que nous avons eus.

Je ne saurais enfin oublier Madame I. ROSSI et Monsieur NGUYEN VAN THANH, Chargés de Recherches au C.N.R.S., pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

PAGES

CHAPITRE I- DISPOSITIF EXPERIMENTAL 5

1°) Spectromètre..... 5

2°) Fonctionnement du spectromètre..... 6

3°) Etalonnage..... 7

4°) Linéarité de la chaine de détection..... 10

5°) Résolvance, fonction d'appareil..... 11

6°) Techniques expérimentales..... 12

CHAPITRE II- ETALONNAGE DES BANDES 0→2 ET 0→3; CONSTANTES DE VIBRATION-ROTATION DE CO..... 16

1°) Rappels théoriques..... 18

2°) Conditions expérimentales..... 25

3°) Résultats expérimentaux..... 26

4°) Constantes de vibration-rotation..... 27

CHAPITRE III- FORME D'UNE RAIE SPECTRALE ELARGIE PAR COLLISIONS..... 32

1°) Coefficient d'absorption d'une raie spectrale 32

2°) Processus physique d'élargissement des raies 34

3°) Profil d'une raie collisionnelle..... 38

4°) Intensité d'une raie d'absorption Lorentzienne52

CHAPITRE IV- METHODES DE MESURE DES LARGEURS, DES INTENSITES ET DES DEPLACEMENTS DE RAIES..... 58

1°) Position du problème..... 58

PAGES

2°) Méthode d'Izatt..... 60

3°) Méthode de déconvolution..... 63

4°) Méthode expérimentale de mesure des largeurs 72

5°) Conclusion sur les trois méthodes utilisées 75

6°) Méthodes de mesure des déplacements 76

CHAPITRE V- RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 78

1°) Conditions expérimentales..... 78

2°) Intensité des raies de la bande 0→3 de CO pur 82

3°) Largeur des raies des bandes 0→2 et 0→3 de CO pur..... 83

4°) Largeur des raies de CO perturbé par les gaz rares et par les molécules CO_2, NO, HCl, O_2, H_2 et N_2..... 85

5°) Déplacement des raies..... 92

CHAPITRE VI- INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.... 98

A) INTENSITE DES RAIES

1°) Détermination du moment de transition vibrationnel $|R_o^3|$..... 98

2°) Détermination des coefficients du développement en série du moment dipolaire..... 100

B) LARGEUR DE RAIES

1°) Expression de l'énergie potentielle intermoléculaire..... 104

PAGES

2°) Application au calcul des largeurs de raies 112

3°) Calcul des largeurs de raies de CO autoperbé et perturbé par N_2, O_2, H_2, HCl, NO et CO_2 123

4°) Calcul des largeurs de raies de CO perturbé par l'argon et le xénon..... 138

CONCLUSION..... 143

Appendice A..... 145

Appendice B..... 148

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548020_0020

INTRODUCTION

Le développement des spectromètres à haute résolution a permis l'observation et l'étude de la structure fine des spectres de vibration-rotation des molécules optiquement actives en phase gazeuse. Cette étude concerne d'une part les molécules libres (c'est-à-dire considérées comme étant à l'état isolé) et d'autre part les molécules autoperturbées ou perturbées par des molécules étrangères. Elle peut donc nous fournir des informations sur les propriétés des molécules libres ainsi que sur les intéractions moléculaires.

Dans le cas d'une molécule diatomique, l'étude de la fréquence des raies de vibration-rotation de différentes bandes d'absorption du gaz étudié sous faible pression permet de déterminer les constantes rotationnelles et vibrationnelles, la fonction potentielle intramoléculaire et certaines constantes moléculaires telles que le moment d'inertie et la distance intératomique de la molécule à l'équilibre. Les mesures d'intensité des raies peuvent apporter des indications sur l'allure de la variation du moment dipolaire en fonction de la distance intératomique.

Le spectre d'absorption des molécules optiquement actives subit des modifications importantes lorsque ces molécules sont perturbées en phase gazeuse. A la température ordinaire et pour

des pressions ne dépassant pas une dizaine d'atmosphères ces modifications sont les suivantes : déplacement de fréquences, élargissement et éventuellement variation de l'intensité des raies d'absorption. Un nombre important d'essais théoriques a été consacré au problème des déplacements et des élargissements des raies. Parmi toutes les approches possibles la plus fructueuse est celle proposée par ANDERSON qui permet généralement d'obtenir des précisions intéréssantes sur la forme analytique de l'énergie potentielle d'intéraction considérée.

Nous nous sommes proposés d'effectuer une telle étude pour différentes transitions vibrationnelles de l'oxyde de carbone pur et perturbé. Le choix de la molécule CO nous a été dicté par le fait que cette molécule est une des plus étudiées et que de nombreux calculs théoriques et modèles d'interprétation y ont été consacrés. D'autre part, elle joue un rôle important dans les problèmes de pollution atmosphèrique qui sont très en vogue actuellement.

Les perturbateurs considérés peuvent se classer en deux catégories : les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe) et les molécules linéaires (CO, H_2, N_2, O_2, HCl, CO_2, NO). Ces perturbateurs ont été choisis de façon à pouvoir appliquer la théorie de l'élargissement des raies pour différents types d'énergie potentielle intermoléculaire : énergie de dispersion et de répulsion (correspondant aux forces à court rayon d'action) pour les couples CO - gaz rares ; énergie électrostatique qui est prédominante pour les couples CO - molécules linéaires.

Après une description succincte du dispositif et des conditions expérimentales faisant l'objet du premier chapitre, le deuxième chapitre sera consacré à l'étalonnage des transitions 0→2 et 0→3 de CO. Les valeurs des constantes de vibration-rotation déduites de l'analyse de ces bandes seront comparées à celles données le plus récemment dans la littérature.

Le troisième chapitre traitera de l'étude théorique du profil d'une raie d'absorption collisionnelle. La largeur et l'intensité des raies pourront alors s'introduire à partir de l'expression du coefficient d'absorption.

Dans le quatrième chapitre nous décrirons une méthode de déconvolution qui nous permettra de mesurer l'intensité et la largeur des raies de la bande 0→3, une méthode expérimentale directe pour mesurer la largeur des raies de la bande 0→2 et une méthode originale de mesure des déplacements.

Dans le cinquième chapitre nous présenterons l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les mesures d'intensité de largeur et de déplacement des raies :

- Intensité des raies de la bande 0→3.
- Elargissement des raies de CO pur dans les bandes 0→2 et 0→3.
- Elargissement des raies de CO perturbé par l'azote et l'argon dans les bandes 0→1 et 0→3 puis par l'ensemble des gaz rares et des molécules linéaires dans la bande 0→2.
- Déplacement des raies de CO autoperturbé dans les bandes 0→2 et 0→3 et perturbé par les gaz rares et les molécules linéaires dans la bande 0→2.

Enfin dans le dernier chapitre nous tenterons d'interpréter certains des résultats expérimentaux, concernant notamment la largeur des raies en tenant compte d'une formulation assez complète de l'énergie potentielle intermoléculaire. La comparaison entre valeurs calculées et valeurs observées des largeurs de raies nous permettra de déterminer le moment quadrupolaire de certains perturbateurs linéaires.

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les spectres d'absorption des transitions $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ de l'oxyde de carbone ont été analysés à l'aide d'un spectromètre prototype mis au point par C. HAEUSLER[1]. Ce spectromètre avait été initialement conçu pour permettre l'étalonnage précis des raies de vibration-rotation dans le domaine spectral du proche infrarouge. Tous les détails concernant cet appareil se trouvant dans la référence [1] nous nous bornerons à le décrire succintement et à en donner les principales caractéristiques.

I Spectromètre

Le montage optique représenté sur la figure 1 a été préconisé par CZERNY et TURNER [2]. Les deux miroirs aluminés M1 et M2 ont 1,50 m de distance focale. La surface gravée du réseau échelette R de dimensions 217 mm x 121 mm a 600 traits/mm, l'angle de miroitement est de 48°36'. Les fentes d'entrée F1 et de sortie F2 sont respectivement situées dans les plans focaux des miroirs M1 et M2. L'angle d'incidence des faisceaux sur l'axe optique a été choisi le plus faible possible afin de minimiser les abérrations : il est de 3° environ.

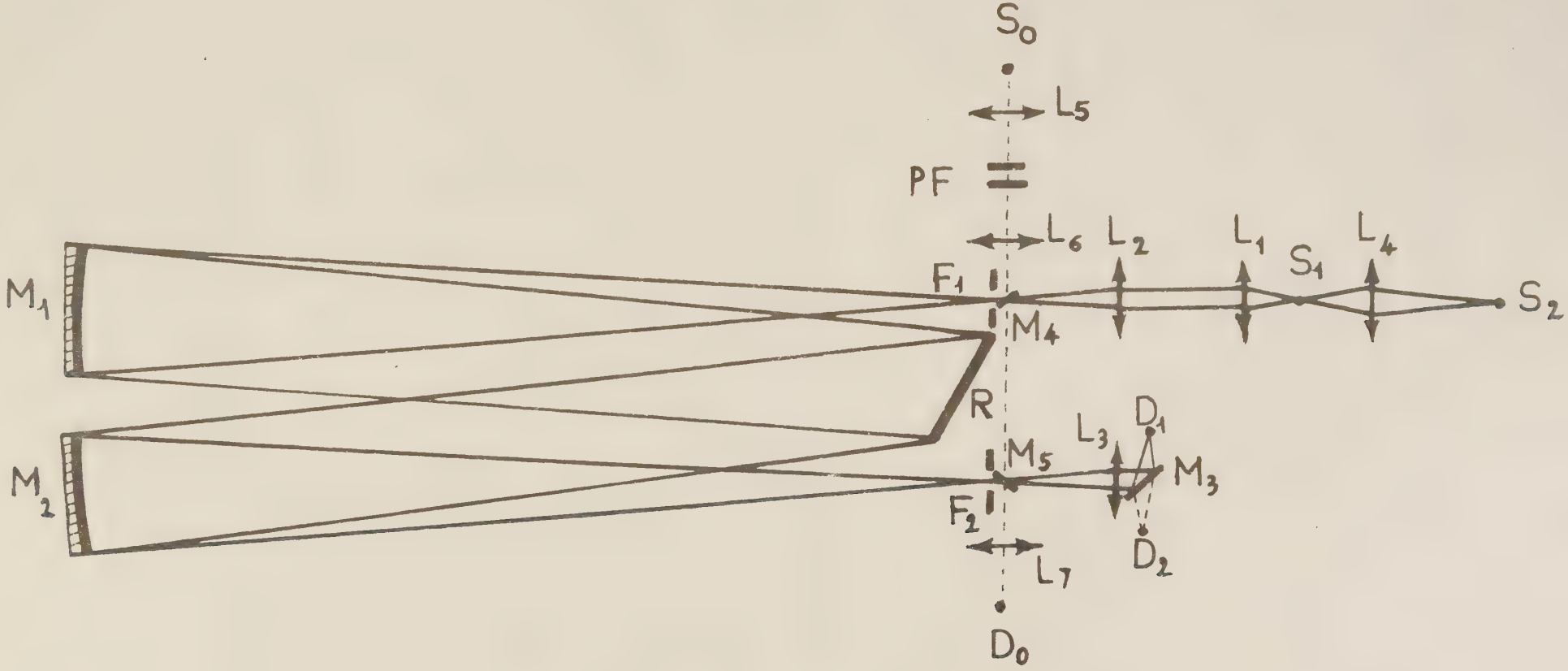


Figure 1

Le problème de ces aberrations optiques est traité de façon détaillée dans les références (1), (3), (4). Rappelons les brièvement :

La coma d'autant plus importante que l'angle du réseau avec l'axe optique est grand (elle est nulle lorsque le réseau fonctionne dans l'ordre 0) ; les abérrations de sphèricité ; l'astigmatisme qui contribue à augmenter la hauteur de l'image qui se forme dans le plan de la fente de sortie.

En raison de ces diverses aberrations, l'image de la fente d'entrée est une tache de diffusion dont la largeur varie avec l'angle de rotation du réseau.

II Fonctionnement du spectromètre

Le rayonnement infrarouge issu de la source S2 traverse en lumière parallèle la cuve d'absorption située entre les lentilles L1 et L2 puis est concentré sur la fente d'entrée F1 (Figure 1). Il est ensuite modulé à 125 Hz devant la fente d'entrée avant d'être dispersé sur le réseau. Le faisceau émergeant de F2 est focalisé sur une cellule photoconductrice au sulfure de plomb refroidie à la glace carbonique.

Une source et un détecteur de petites dimensions placés de part et d'autre du modulateur permettent d'obtenir un signal carré de même fréquence que le rayonnement infrarouge. Ce signal de référence et le signal fourni par le détecteur infrarouge sont appliqués à un amplificateur à détection synchrone. Le signal final est transmis à l'une des voies du potentiomètre enregistreur, l'autre voie étant réservée à l'étalonnage.

Le défilement des nombres d'onde est obtenu par la rotation du réseau autour de son axe, rotation qui s'effectue par l'intermédiaire d'un moteur accouplé à une boite de vitesse.

III Etalonnage

Le principe de la méthode d'étalonnage consiste à enregistrer simultanément au moyen d'un enregistreur à double plumes le spectre d'absorption et des repères équidistants en nombre d'onde. Ces repères, constitués par le spectre cannelé d'un étalon PEROT-FABRY fonctionnant dans le visible, permettent de situer la position des raies d'absorption par rapport à des raies d'émission étalon.

L'étalon PEROT-FABRY placé perpendiculairement à l'axe du spectromètre est éclairé en lumière blanche par une lampe à arc de zirconium So située au foyer de la lentille L5 (Figure 1). L'anneau central du système d'interférences est concentré sur la partie inférieure de la fente d'entrée F1. Le faisceau lumineux suit le même trajet que le rayonnement infrarouge, émerge sur la partie supérieure de la fente de sortie F2 puis est focalisé sur la cathode d'un photomultiplicateur Do.

Les étalons absolus de longueur d'onde sont constitués par les raies visibles émises par un tube à vapeur de mercure Hg^{198} alimenté par un générateur HF. Le tube est maintenu à basse température par un courant d'air comprimé refroidi par un mélange réfrigérant. Les raies émises par cette source ont été étalonnées avec une grande précision par MEGGERS et KESSLER [5] puisplus récemment par KAUFMAN [6].

L'étalonnage se fait en trois étapes :

1) On procède à un enregistrement préliminaire en vitesse rapide du spectre à étalonner, du spectre cannelé et de deux ou plusieurs raies d'émission. On détermine ainsi le nombre entier d'interfranges séparant une raie étalon (de nombre d'onde σe) de chaque raie d'absorption à étalonner ainsi que des autres raies d'émission.

2) On enregistre en vitesse lente les raies d'émission et les franges qui les accompagnent. Ceci nous permet de situer la raie étalon par rapport aux franges et de déterminer l'interfrange $\Delta\sigma$ à partir de la différence des nombres d'onde des raies d'émission.

3) On enregistre en vitesse lente les raies d'absorption et le spectre cannelé afin de connaître la position exacte de ces raies par rapport aux franges donc par rapport à la raie étalon.

Dans le 1er ordre du réseau le nombre d'onde σi d'une raie d'absorption est donné par :

$$\sigma i = \frac{\sigma e}{K} \pm N\,\Delta\sigma$$

K est l'ordre dans lequel la raie étalon est transmise par le réseau et N la distance exprimée en interfranges séparant la raie d'absorption étudiée de la raie étalon.

Notons que le spectromètre et l'étalon PEROT-FABRY étant placés sous vide, les problèmes d'étalonnage sont simplifiés puisque les corrections relatives à l'indice de l'air n'interviennent pas.

Précision des mesures

Les erreurs expérimentales affectant la mesure des nombres d'onde des raies peuvent se classer en deux catégories :

- Les erreurs systématiques provenant essentiellement de l'imprécision des étalons de longueur d'onde utilisés. Ces étalons sont donnés avec une très légère incertitude. De plus il est très difficile de reproduire exactement les conditions expérimentales d'étalonnage de ces raies d'émission. Nous estimons ces erreurs à 3 ou 4 mK.
- Les erreurs aléatoires qui peuvent être déterminées par la dispersion des valeurs observées par rapport aux valeurs lissées (c'est à dire calculées par la méthode des moindres carrés). L'écart quadratique moyen est également de 3 à 4 mK.

Etant indépendantes ces deux catégories d'erreurs s'additionnent et nous aboutissons à une incertitude globale sur la mesure des nombres d'onde de l'ordre de 7 mK. Soulignons que la comparaison de nos résultats avec ceux fournis par d'autres auteurs, qui nous semble être le seul critère valable de la précision des mesures, nous conduit à une incertitude du même ordre de grandeur.

IV Linéarité de la chaine de détection

Pour entreprendre des mesures correctes d'intensité ou de largeur de raies il est nécessaire de vérifier que la réponse donnée par l'enregistreur est proportionnelle au flux lumineux reçu par la cellule. De plus il faut s'assurer que l'énergie est transmise dans un ordre spectral unique du réseau et pour cela opérer un filtrage rigoureux de l'énergie incidente. Le problème du filtrage sera traité ultérieurement.

La linéarité de l'amplificateur et de l'enregistreur ayant été garantie par le constructeur à moins de 1%, il nous fallait néanmoins vérifier celle du détecteur infrarouge. La linéarité de l'ensemble de la chaine de détection a été testée en utilisant deux méthodes différentes:

1) En ouvrant progressivement la fente d'entrée (ou de sortie) la réponse donnée par l'enregistreur était , aux erreurs expérimentales près, proportionnelle à l'ouverture de la fente d'entrée (ou de sortie). Cette méthode nous a également permis de déterminer le zéro des fentes.

2) En interposant un jeu de grilles sur le parcours optique devant la fente d'entrée, la réponse était, à 1 ou 2% près, proportionnelle à l'intensité lumineuse transmise par les grilles.

V Résolvance, fonction d'appareil

La résolvance ou pouvoir de résolution est le rapport du nombre d'onde de travail σ à l'élément spectral minimum résoluble $d\sigma$: $R = \frac{\sigma}{d\sigma}$

Ce minimum spectral $d\sigma$ peut être diversement évalué selon le critère de résolution adopté. Ainsi dans le critère de SPARROW il est égal à l'intervalle séparant deux raies infiniment fines lorsqu'on observe un creux à peine marqué entre les deux sommets.

Nous préférons cependant caractériser le spectromètre par sa fonction d'appareil dont la connaissance est indispensable pour les mesures d'intensité et de largeur de raies et qui ne dépend pas d'un critère de définition.

La fonction d'appareil est la distribution spectrale que donnerait le spectromètre pour une raie infiniment fine. Elle dépend essentiellement de trois facteurs :

- La fonction d'intensité lumineuse diffractée par le réseau ;
- La contribution des fentes d'entrée et de sortie ;
- L'influence des aberrations et des défauts de réglage qu'on peut assimiler en première approximation à une augmentation de la largeur de fente.

La fonction d'appareil pourrait être représentée par l'enregistrement d'une raie d'émission extrèmement fine. Cependant les raies d'émission dans le domaine infrarouge étant très rares et les raies visibles explorées dans un ordre supérieur du réseau ne pouvant être acceptées, nous avons préféré enregistrer des raies d'absorption de

CO suffisamment fines. Un calcul assez complexe effectué par C. ROSSETTI [7] montre que de tels enregistrements représentent d'autant mieux la fonction d'appareil que la largeur et l'absorption des raies sont plus faibles.

Afin de déterminer la fonction d'appareil dans le domaine spectral de la bande 0→3 située vers 1,6µ , nous avons effectué un enregistrement du spectre de l'oxyde de carbone pour une pression de 6cm demercure et un parcours optique de 20m. La largeur effective des raies estimée à environ 14 mK est suffisamment faible devant la largeur des raies enregistrées de l'ordre de 140 mK pour que celles-ci représentent la fonction d'appareil.

Dans le domaine spectral de la transition 0→2 de CO centrée à 2,3µ les mesures ont été effectuées en introduisant une faible quantité de CO à l'intérieur du spectromètre qui fonctionne habituellement sous vide (P = 1 torr pour un parcours optique de 7m). Nous avons obtenu une largeur de la fonction d'appareil de l'ordre de 80 mK.

Ces enregistrements nous ont également permis de constater que cette fonction d'appareil est symétrique et qu'elle peut être assez bien représentée par une fonction de Gauss :

$$\mathcal{A}(\sigma-\sigma i) = \exp\left[-\mathrm{Log}\ 2\ (\sigma-\sigma i)^2\right]$$

où α désigne la demi-largeur à mi hauteur de la fonction d'appareil centrée en σi.

La différence considérable de résolution dans les deux domaines spectraux étudiés tient essentiellement au fait que le réseau fonctionnant dans le premier ordre était utilisé au voisinage de son angle de miroitement (correspondant à 2,5 μ) pour la transition 0→2 et assez loin de celui-ci pour la transition 0→3. De plus l'ouverture des fentes habituellement de 3×10^{-2} mm avait été réduite au maximum pour l'étude de la première harmonique et n'était plus que d'environ 2×10^{-2} mm.

VI Techniques expérimentales

Les mesures ont été effectuées pour des pressions variant de quelques cm de mercure à plusieurs atmosphères. Nous avons donc utilisé des cuves de différentes longueurs éprouvées aussi bien au vide qu'à des pressions de 10 atm. Ces cuves sont constituées d'un corps cylindrique en acier inoxydable de 50 mm de diamètre intérieur. Aux extrémités se trouvent deux flasques sur lesquels sont appliqués des fenêtres en verre, l'étanchéité étant assuré par un joint en indium. Un manomètre Bourdon monté directement sur la cuve permet de lire la pression en permanence au cours d'une manipulation.

Pour effectuer le remplissage d'une cuve nous avons utilisé un montage comprenant :

- Un circuit basse pression comportant un manomètre à mercure permettant de lire les pressions au 1/2 mm près.
- Un circuit haute pression constitué par une rampe en acier inoxydable munie de deux ajutages reliés l'un à la bouteille de CO l'autre éventuellement à la bouteille du gaz perturbateur

et raccordée par un joint conique à la cuve.

- L'oxyde de carbone était utilisé soit pur soit comprimé sous plusieurs atmosphères par des gaz étrangers. Supposons qu'on veuille introduire dans une cuve un mélange gazeux de CO (6 cm de mercure) et d'argon (3 atm). Le remplissage s'effectue de la façon suivante :

On purge soigneusement l'ensemble de l'installation puis on y introduit très progressivement la pression de CO désirée soit 6 cm de mercure. Le manomètre à mercure se trouvant assez éloigné de la cuve il est en effet nécessaire d'attendre que l'oxyde de carbone se répartisse uniformément dans la canalisation.

On ferme le robinet de la cuve et l'installation et à nouveau purgée.

On isole ensuite la rampe haute pression et on envoie dans la canalisation une surpression d'argon de l'ordre de 4 atm.

Enfin on ouvre lentement le robinet de la cuve jusqu'à la pression de 3 atm désirée. Du fait de la surpression qui règne à l'entrée de la cuve, il est peu vraisemblable que l'on puisse avoir des pertes de l'oxyde de carbone contenu dans la cuve.

Précision des mesures de pression

La pression totale est donnée par le manomètre Bourdon avec une précision absolue de l'ordre de 0,02 atm soit une erreur relative de 1/100 à 2 atm. En ce qui concerne la pression partielle de l'oxyde de carbone dans les mélanges nous pouvons facilement commettre une incertitude de 1 torr soit une erreur relative de 2/100 pour une pression de 6 cm de mercure. Fort heureusement cette

dernière erreur qui peut être plus importante encore en raison des phènomènes d'adsorption sur les parois de la cuve n'affecte pas les mesures de largeur des raies de CO perturbé par les gaz étrangers qui dépendent essentiellement de la pression partielle des perturbateurs.

Signalons enfin qu'en cours d'expérience, la température de la cuve traversée par le rayonnement peut augmenter de 3 à 4°c ce qui entraine une légère augmentation de pression. Bien que la pression et la température soient régulièrement notées en cours de manipulation, l'absence de thermostat sur les cuves est une source d'erreurs supplémentaires.

En résumé une erreur de 1 à 2% sur la pression totale n'a pas de répercussion sensible sur les déplacements des raies qui sont très faibles (à la limite des performances du spectromètre), mais entraine une erreur du même ordre de grandeur sur les intensités et les largeurs de raies. Cependant nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire d'utiliser un appareillage beaucoup plus perfectionné pour minimiser ces erreurs car elles sont assez inférieures aux erreurs inhérentes aux mesures de largeur et d'intensité des raies.

Pour conclure ce chapitre nous devons signaler le danger que présente la manipulation de l'oxyde de carbone sous pression. En raison de la toxicité de ce gaz, la moindre fuite aurait pu avoir des conséquences graves. Aussi avions nous pris un certain nombre de précautions :

- L'étanchéité des cuves était vérifiée avant chaque remplissage.
- Les cuves étaient remplies et vidangées en utilisant un masque à gaz.
- En cours d'expérience un détecteur d'oxyde de carbone nous permettait de connaître en permanence la teneur de l'air en oxyde de carbone.

CHAPITRE II

ETALONNAGE DES BANDES 0→2 ET 0→3

CONSTANTES DE VIBRATION-ROTATION DE CO

Les spectres d'absorption ou d'émission infrarouge de la molécule d'oxyde de carbone ont fait l'objet de nombreux travaux. HERZBERG et RAO [8] ont été les premiers en 1949 à photographier la structure fine de la bande 0→4 qui d'ailleurs n'a jamais été réanalysée depuis. En 1952, PLYLER et Coll [9] utilisant un spectromètre à réseau ont mesuré le nombre d'onde des raies des bandes 0→2 et 0→3 avec une précision de 0,05 cm^{-1}. Trois ans plus tard PLYLER, BLAINE et CONNOR [10] ont obtenu une valeur de la vitesse de la lumière en comparant la constante rotationnelle Bo déduite de l'analyse d'un spectre de vibration-rotation avec celle déterminée en rotation pure dans le domaine des microondes. En 1957 et 1965 RANK et Coll [11] [12] ont effectué une étude assez exhaustive de la transition 0→2 et des bandes chaudes 1→3 et 2→4 ce qui leur a permis de déterminer de nouvelles constantes de vibration-rotation. Nous devons également signaler les mesures précises de nombres d'onde des raies de la bande fondamentale effectuées en 1966 par RAO et Coll [13] qui sont utilisés comme étalons secondaires par de nombreux auteurs. Enfin récemment MANTZ et

COLL [14] ont identifié, à l'aide d'un laser CO-He, de très nombreuses raies d'émission relatives aux transitions 5→4, 6→5 ,... 27→28 . De ces mesures ils en déduisirent des constantes de vibration-rotation que l'on peut considérer comme étant les plus précises actuellement.

La bande 0→3 de CO avait donc été étalonnée par PLYLER et COLL en 1952, dans des conditions expérimentales relativement défavorables. En reprenant en 1966 l'analyse de cette bande pour des pressions inférieures à 1 atm [15] nous avions alors constaté un déplacement des raies avec la pression dont la valeur était à la limite des performances du spectromètre. Du fait de l'intensité très faible de cette bande, il était nécessaire d'entreprendre une étude approfondie de l'influence de la pression sur la position des raies pour atteindre les constantes spectroscopiques de la molécule non perturbée (c'est à dire relatives à une pression tendant vers zéro). Pour obtenir des résultats significatifs nous avons utilisé des pressions élevées de CO, les déplacements étant proportionnels à la pression.

En ce qui concerne la transition 0→2, l'étalonnage réalisé sous faible préssion (6 cm de mercure) avait essentiellement pour but la mesure des déplacements des raies de CO perturbé. Nos résultats seront confrontés à ceux de RANK et Coll [11] qui avaient mesuré interférométriquement les nombres d'onde de nombreuses raies de cette bande

Nous commencerons par rappeler succinctement l'essentiel de la théorie qui permet d'obtenir l'expression de l'énergie de vibration-rotation d'une molécule diatomique dans son état électronique non excité.

Ce rappel théorique nous permettra de relier les constantes spectroscopiques aux nombres d'onde des raies d'absorption. Enfin nous présenterons successivement nos résultats pour les bandes 0→2 et 0→3 et nous comparerons les constantes déduites de l'analyse de ces transitions à celles proposées par MANTZ et COLL [14].

I Rappels théoriques

Les fréquences des raies d'absorption (ou d'émission) s'étudient à partir de la détermination des fonctions d'état et des énergies des états staticnnaires du système moléculaire.

Dans l'approximation de BORN et OPPENHEIMER les mouvements nucléaires peuvent être décrits indépendamment du mouvement des électrons. Désignons par θ et φ les angles polaire et azimutal fixant la direction de l'axe internucléaire par rapport à un trièdre fixe, r la distance internucléaire et x l'ensemble des coordonnées des électrons. La fonction d'état totale peut s'exprimer comme le produit de la fonction électronique $\psi_e(x,r)$ par la fonction nucléaire $\psi_n(r,\theta,\varphi)$. ψ_n doit donc permettre de décrire les mouvements de $\sqrt{}$(translation (déplacement du centre de gravité) de rotation et de vibration de la molécule. Les mouvements de translation ne contribuant pas à l'énergie des états stationnaires de la molécule ne seront pas considérés. PAULING et WILSON [16] ont montré que la fonction ψ_n peut se mettre sous forme d'un produit d'une fonction radiale $\mathcal{R}(r)$ par une fonction angulaire $\mathcal{L}(\theta,\varphi)$.

$\mathcal{R}(r)$ ne dépendant que de la distance intératomique représente la fonction d'état vibrationnelle. $\mathcal{L}(\theta,\varphi)$ qui peut se séparer en deux facteurs $\Theta(\theta)$ et $\phi(\varphi)$ représente la fonction d'état rotationnelle. $\mathcal{L}(\theta,\varphi)$ et $\mathcal{R}(r)$ sont solutions des équations de Schrödinger :

$$H \text{ rot } \mathcal{L}(\theta,\varphi) = E \text{ rot } \mathcal{L}(\theta,\varphi)$$
$$H \text{ vib } \mathcal{R}(r) = E \text{ vib } \mathcal{R}(r)$$

Afin de résoudre ces équations on est conduit dans une première étape à considérer la molécule diatomique comme un rotateur rigide, son hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{M^2}{2I}$$

$\vec{M}$ est le moment angulaire, $I = \mu r^2$ le moment d'inertie et μ la masse réduite de la molécule.

En considérant que la composante $M_{z}op$ du moment angulaire agissant comme opérateur commute avec M^2op, la résolution de l'équation

$$\frac{M^2}{2I}\mathcal{L}(\theta,\varphi) = E \text{ rot } \mathcal{L}(\theta,\varphi)$$

conduit à $E \text{ rot} = hc\ B\ j(j+1)$

où $B = \frac{h}{4\pi Ic}$ et j est le nombre quantique de rotation.

La fonction radiale prend la forme explicite suivante :

$$\mathcal{L}(\theta,\varphi) = |N|\, P_j^{|M|}(\cos\theta)\, e^{iM\varphi}\, e^{i\gamma}$$

où N est une constante de normalisation dépendant de $|M|$ et de j ; $P_J^{|M|}$ un polynôme associé de Lengendre ; $e^{i\gamma}$ un facteur de phase $= (-1)^{\frac{M+|M|}{2}}$; M est le nombre quantique magnétique, entier qui peut prendre 2j + 1 valeurs entre -j et + j. Chacun des états rotationnels est donc 2j + 1 fois dégénéré.

Dans les conditions ordinaires, la quasi totalité des molécules se trouvent dans l'état électronique fondamental. L'équation radiale s'écrit alors en posant $R(r) = \frac{S(r)}{r}$

$$\frac{d^2S(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} - V(r)\right] S(r) = 0 \qquad (1)$$

où E est l'énergie totale et V(r) l'énergie potentielle des noyaux.

Afin de résoudre cette équation on effectue dans un premier temps deux hypothèses simplificatrices.

- On néglige l'intéraction vibration-rotation ce qui revient à considérer la molécule dans sa position d'équilibre (r = re).

L'énergie rotationnelle a donc pour expression :

$$E_{rot} = \hbar c B_e J(J+1)$$

où

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi I_{ec}} = \frac{\hbar}{4\pi\mu r_e^2 c} \qquad (2)$$

définit la constante rotationnelle à l'équilibre.

- On admet que la molécule peut être considérée comme un oscillateur harmonique. L'énergie potentielle s'exprime simplement par :

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2$$

ou encore :

$$V(r) = h c a_o \xi^2 \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{r - r_e}{r_e}$$

L'équation (1) est alors intégrable et conduit au résultat bien connu:

$$E_{vJ} = h c \omega_e (v + \frac{1}{2}) + h c B_e J (J+1)$$

où ω_e nombre d'onde de l'oscillateur harmonique a pour valeur :

$$\omega_e = \left(\frac{a_o h}{2\pi^2 I_e c} \right)^{1/2}$$

Dans une seconde étape on tient compte de l'influence de la vibration sur la rotation. Pour cela on développe l'énergie de rotation en série au voisinage de $r = r_e$ ce qui revient à ajouter à l'énergie de rotation considérée précédemment des termes correctifs que l'on peut traiter comme de faibles perturbations.

$$E_{rot} = h c B_e J(J+1) [1 - 2\xi + 3\xi^2 - \ldots]$$

De la même façon on peut exprimer la fonction potentielle sous la forme du développement

$$V(r) = hc\, a_0\, \xi^2 (1 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \ldots)$$

dans lequel a_1, a_2 et a_3 sont des coefficients d'anharmonicité.

Le calcul le plus complet est celui qui a été effectué par DUNHAM [17] qui a poussé le calcul de perturbation jusqu'à l'ordre 7. L'énergie de vibration-rotation s'exprime sous la forme

$$E_{vJ} = hc \sum_{l,m} Y_{l,m} \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^l \left[J(J+1)\right]^m$$

où les différents coefficients Y_{lm}, peu différents des constantes spectroscopiques habituelles ω_e, $\omega_e x_e$, B_e, D_e etc seront dans la pratique confondus avec elles. Les niveaux d'énergie de vibration-rotation caractérisés par les nombres quantiques V et j s'expriment alors par la relation bien connue donnant le terme spectral T_{vj}.

$$\begin{aligned} T_{vJ} = \frac{E_{vJ}}{hc} &= \omega_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right) + \omega_e y_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^3 \\ &- \omega_e z_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^4 + \omega_e a_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^5 - \omega_e b_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^6 + \ldots \\ &+ B_e J(J+1) - \alpha_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right) J(J+1) + \gamma_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 J(J+1) + \ldots \\ &- D_e J^2 (J+1)^2 - \beta_e \left(v + \tfrac{1}{2}\right) J^2 (J+1)^2 \end{aligned}$$

Cette relation peut se mettre sous la forme d'un terme dépendant de la vibration et d'un terme de vibration-rotation:

$$T_{vJ} = G(v) + F_v(J)$$

avec :

$$G(v) = \omega_e (v+\tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (v+\tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v+\tfrac{1}{2})^3 - \omega_e z_e (v+\tfrac{1}{2})^4 + \cdots$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2 (J+1)^2 \qquad (3)$$

La dépendance vibrationnelle des constantes B et D s'exprime par :

$$B_v = B_e - \alpha_e (v+\tfrac{1}{2}) + \gamma_e (v+\tfrac{1}{2})^2 + \cdots \qquad (4)$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v+\tfrac{1}{2}) + \cdots \qquad (5)$$

Les règles de sélection autorisent pour le nombre quantique vibrationnel v les sauts quantiques suivants :

$$\Delta v = |v' - v''| = 1, 2, 3, \ldots$$

Une bande d'absorption résulte de la transition d'un niveau vibrationnel initial défini par le nombre quantique v'' à un niveau vibrationnel final défini par $v' > v''$
Le nombre d'onde du centre de bande est donné par :

$$\sigma_{v'' \to v'} = G(v') - G(v'')$$

$$= \omega_e (v' - v'') - \omega_e x_e \left[(v'+\tfrac{1}{2})^2 - (v''+\tfrac{1}{2})^2 \right] \qquad (6)$$

$$+ \omega_e y_e \left[(v'+\tfrac{1}{2})^3 - (v''+\tfrac{1}{2})^3 \right] + \ldots$$

Chacune des bandes comporte un grand nombre de raies formant la structure fine rotationnelle. Les transitions autorisées (données par les règles de sélection) doivent satisfaire à la condition

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$$

Le nombre d'onde d'une raie de vibration-rotation résultant de la transition d'un niveau initial d'énergie Ev"j" à un niveau final d'énergie Ev'j' est donné par :

$$\sigma_{v''J'' \to v'J'} = \frac{E_{v'J'} - E_{v''J''}}{h\,c} = \sigma_{v'' \to v'} + B_{v'} J'(J'+1) - D_{v'} J'^2 (J'+1)^2 - B_{v''} J''(J''+1) + D_{v''} J''(J''+1)^2$$

Une bande d'absorption est constituée de deux branches.
L'une la branche R est définie par $j' = j'' + 1$ où $j'' = 0,1,2...$
L'autre la branche P est définie par $j' = j'' - 1$ où $j'' = 1,2,3...$
Les nombres d'onde des raies des branches P et R peuvent s'exprimer en une seule relation en posant
$m = j'' + 1$ dans la branche R
$m = -j''$ dans la branche P

On obtient alors la relation

$$\sigma_{v''\to v'}(m) = \sigma_{v''\to v'} + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''})m^2$$
$$- 2(D_{v'} + D_{v''})m^3 - (D_{v'} - D_{v''})m^4 \qquad (7)$$

Cette relation nous permettra de calculer le nombre d'onde du centre de bande $\sigma_{v''\to v'}$ ainsi que les différentes constantes rotationnelles B_v , D_v etc à partir de la détermination des nombres d'onde des raies.

II Conditions expérimentales

a) Bande 0→3

Les mesures ont été effectuées en utilisant une cuve de 1 m de longueur dans laquelle le gaz était sous des pressions de 1, 2, 3, 4,10 et 4,75 atm. La température moyenne des expériences était de 298° K. En raison de la faible intensité des raies (l'absorption au centre des raies variait entre 5 et 40%) et de leur largeur très importante, les frécuences ont été obtenues avec une incertitude d'environ 10 mK donc plus élevée que la valeur habituelle 7 mK. Les raies d'absorption ont été étalonnées par rapport à deux raies indigo de ^{198}Hg situées à 6176, 3248 et 6822, 5402 cm^{-1} dans le 4ème ordre du réseau.

b) Bande 0→2

La cuve d'absorption avait 1 m de longueur, la pression du gaz était de 6 cm de mercure et la température moyenne de 300°K. Afin de mesurer les déplacements de raies avec la pression nous avons également utilisé deux cuves de faibles épaisseur dans lesquelles le gaz était comprimé à plusieurs atmosphères. L'étude du déplacement des raies avec la pression sera développée au chapitre V.

En ce qui concerne les repères de nombres d'onde nous avons adopté trois raies de Hg^{198} situées à 4331,8560 et 4316,0985 cm^{-1} dans le 4ème ordre du réseau et 4117,5498 cm^{-1} dans le 6ème ordre du réseau.

III Résultats expérimentaux

a) Bande 0→3

L'étalonnage des raies pour chacune des pressions envisagées nous a permis de mettre en évidence un déplacement de ces raies avec la pression d'environ 8 mK/atm. Cependant l'écart quadratique moyen entre valeurs calculées et observées du nombre d'onde des raies étant relativement élevé (de l'ordre de 6 mK), nous estimons que l'incertitude sur la valeur du déplacement est de l'ordre de 2 mK/atm. Aussi nous n'avons fait figurer que la liste des nombres d'onde (mesurés et calculés) des raies relatives à une pression de 1 atm de CO (tableau 1).

TABLEAU 1

ombres d'onde des raies de la bande 0 → 3 exprimés en cm^{-1} pour une pression de CO de 1Atm.

m	σ mesurés	σ calculés	$\sigma_c - \sigma_m$
- 18	6 265,294	,291	$- 3 \times 10^{-3}$
- 17	270,894	,898	+ 4 x "
- 16	276,402	,403	0 x
- 15	281,814	,805	- 9
- 14	287,100	,104	4
- 13	292,301	,301	0
- 12	297,388	,394	6
- 11	302,384	,384	0
- 10	307,281	,271	-10
- 9	312,058	,054	- 4
- 8	316,731	,734	3
- 7	321,305	,310	5
- 6	325,772	,782	10
- 5	330,152	,150	- 2
- 4	334,419	,413	- 6
- 3	338,578	,572	- 6
- 2	342,628	,627	- 1
- 1	346,584	,577	- 7
1	354,153	,162	9
2	357,803	,796	- 7
3	361,315	,326	11
4	364,745	,750	5
5	368,079	,069	-10
6	371,271	,282	11
7	374,392	,389	- 3
8	377,384	,390	6
9	380,281	,284	3
10	383,071	,073	2
11	385,752	,755	3
12	388,322	,330	8
13	390,798	,799	0
14	393,162	,161	- 1
15	395,424	,415	- 9
16	397,569	,563	- 6
17	399,607	,603	- 4
18	401,541	,536	- 5
19	403,357	,361	4
20	405,071	,078	7

TABLEAU 2

Nombres d'onde des raies de la bande 0 → 2 exprimés en cm^{-1}

	RANK et COLL.[11]	NOS RESULTATS		
m	σ mesurés	σ mesurés	σ calculés	$\sigma_c - \sigma_m$
- 21	-	4 164,834	,834	0
- 20	4 170,0579	170,056	,052	-4.10^{-3}
- 19	175,2040	175,211	,207	- 4. "
- 18	180,2846	180,288	,286	- 2.
- 17	185,2975	185,298	,299	1
- 16	190,2420	190,235	,243	8
- 15	-	195,124	,120	- 4
- 14	-	199,930	,930	0
- 13	-	204,671	,671	0
- 12	-	209,342	,344	2
- 11	-	213,950	,949	- 1
- 10	-	218,485	,486	1
- 9	222,9541	222,954	,954	0
- 8	-	227,356	,354	- 2
- 7	231,6853	231,686	,684	- 2
- 6	235,9491	235,936	,946	10
- 5	-	240,137	,139	2
- 4	244,2668	244,262	,262	0
- 3	-	248,322	,316	- 6
- 2	252,3066	252,304	,301	- 3
- 1	-	256,220	,216	- 4
1	263,8381	263,836	,836	0
2	267,5424	267,538	,541	8
3	271,1788	271,182	,175	- 7
4	274,7431	274,741	,739	- 2
5	278,2340	278,236	,233	- 3
6	281,6606	281,653	,656	3
7	285,0105	285,007	,008	1
8	288,2900	288,291	,289	- 2
9	291,5001	291,497	,499	2
10	-	294,628	,638	10
11	-	297,707	,705	- 2
12	-	300,701	,700	- 1
13	-	303,621	,624	3
14	-	306,481	,476	- 5
15	309,2571	309,254	,256	2
16	311,9622	311,967	,964	- 3
17	314,5971	314,601	,599	- 2
18	317,1614	317,160	,162	2
19	319,6501	319,654	,653	- 1
20	322,0654	322,073	,070	- 3
21	-	324,413	,415	2
22	-	326,680	,680	0
23	-	328,885	,878	- 7
24	-	330,996	331,003	7

b) Bande 0→2

Dans le tableau 2 nous donnons la liste des nombres d'onde des raies correspondant à une pression de CO de 6 cm de mercure. Cette pression est suffisamment faible pour que ces nombres d'onde représentent la position des raies de la molécule libre. Nous faisons également figurer dans ce tableau les valeurs des nombres d'onde calculées par la méthode des moindres carrés ainsi que celles obtenues par RANK et Coll [11]. Ces auteurs ont étalonné les raies de la bande 0→2 par une méthode interféromètrique en utilisant des raies d'émission du Néon comme repères de nombre d'onde. On peut ainsi constater qu'entre nos valeurs (calculées) et celles de RANK la concordance est effective à moins de 5 mK. Cet écart est inférieur à la précision absolue de nos mesures (7mK) évaluée en tenant compte d'un écart quadratique moyen de 4 mK.

IV Constantes de vibration-rotation

Par application de la méthode des moindres carrés à l'ensemble des nombres d'onde des raies d'une même bande nous pouvons déterminer les constantes spectroscopiques figurant dans la relation (7). En fait nous avons utilisé une relation limitée au terme en m^3 qui convient mieux, c'est à dire que la différence $Dv' - Dv''$ ne peut être atteinte par nos mesures en raison de sa valeur très faible. Dans ces conditions la relation (7) s'écrit :

$$\sigma_{0\to v'}(m) = \sigma_{0\to v'} + (B_{v'} + B_0)\, m + (B_{v'} - B_0)\, m^2 - 4 D\, m^3$$

Cette relation s'applique à des molécules libres. Cependant dans le cas de la transition 0→3 dont les raies sont déplacées avec la pression, l'utilisation d'un polynôme en m^3 permet là encore de minimiser l'écart quadratique moyen entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. Pour chacune des pressions envisagées on détermine un centre de bande $\sigma_{0\to3}$ et des pseudo-constantes B_o^* B_3^* et D^* dont l'extrapolation à pression nulle nous donnera les véritables constantes de la transition 0→3. La relation (8) nous permet également d'obtenir le centre de bande $\sigma_{0\to2}$ et les constantes rotationnelles B_o, B_2 et D. On dispose ainsi de deux valeurs de B_o et D qu'il est possible de comparer entre elles ainsi qu'à celles obtenues par d'autres auteurs.

a) Constantes rotationnelles

Les pseudo-constantes $\sigma_{0\to3}$, B_o^*, B_3^* et D^* de la transition 0→3 sont données dans le tableau 3 pour chacune des pressions considérées. On peut mettre en évidence une variation sensiblement linéaire de ces différentes grandeurs avec la pression. Par extrapolation linéaire à pression nulle on obtient les résultats suivants :

$$B_o = 1,92252 \pm 2.10^{-5}\ cm^{-1} \qquad B_3 = 1,86999 \pm 2.10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$D_o = (6,06 \pm 0,1) \times 10^{-6}\ cm^{-1}$$

TABLEAU 3

Variation des constantes spectroscopiques de la transition 0 → 3 avec la pression (exprimées en cm^{-1})

	1 atm	2 atm	3 atm	4,10 atm	4,75 atm
$\sigma_{0\to3}$	6 350,4228	6 350,4160	6 350,4055	6 350,3963	6 350,3928
B_0^*	1,922576	1,922685	1,922720	1,922820	1,922864
B_3^*	1,870052	1,870154	1,870191	1,870278	1,870338
$D^*(10^{-6})$	6,14	6,21	6,31	6,42	6,52

TABLEAU 4

Constantes moléculaires de l'oxyde de carbone [réf. 14] en cm^{-1}

ω_e	2 169,8196	±	0,0012
$\omega_e x_e$	13,2918	±	0,0003
$\omega_e y_e$	$1,1229\times10^{-2}$	±	$5,6\times10^{-5}$
$\omega_e z_e$	$-4,7\times10^{-7}$	±	$4,1\times10^{-6}$
$\omega_e a_e$	$2,94\times10^{-6}$	±	$1,3\times10^{-7}$
$\omega_e b_e$	$5,65\times10^{-8}$	±	$1,5\times10^{-9}$
B_e	1,931265	±	0,000009
α_e	$1,750534\times10^{-2}$	±	$8,4\times10^{-7}$
γ_e	$1,38\times10^{-7}$	±	$1,1\times10^{-7}$
D_e	$6,1025\times10^{-6}$	±	$7,4\times10^{-9}$
β_e	$1,39\times10^{-9}$	±	$3,1\times10^{-10}$

En ce qui concerne la transition 0→2, les constantes rotationnelles sont directement obtenues à partir de la valeur moyenne des nombres d'onde des raies. Compte tenu de l'incertitude sur ces nombres d'onde, nous attribuons une erreur absolue au même ordre de grandeur que pour la transition 0→3 sur les constantes B et D.

$$B_o = 1,922505 \pm 2.10^{-5}\ cm^{-1};\quad B_2 = 1,887514 \pm 2.10^{-5}\ cm^{-1}$$

$$D = (6,10 \pm 0,05) \times 10^{-6}\ cm^{-1}$$

A partir des constantes de la molécule à l'équilibre B_e, D_e, α_e, β_e et γ_e déterminées avec une grande précision par MANTZ et Coll [14] (tableau 4) on peut facilement déduire des relations (4) et (5) les valeurs calculées des constantes B_o, B_2, B_3, D_o, D_2, D_3 et les comparer aux nôtres (tableau 5). Dans ce tableau nous avons également fait figuer les valeurs données par RANK et Coll [12]. On peut constater qu'à la précision des mesures nos deux déterminations de B_o et D sont sensiblement concordantes et que les différentes valeurs des constantes rotationnelles sont en accord très satisfaisant.

La connaissance de B_e permet de calculer, en utilisant les relations (2), la distance intératomique à l'équilibre r_e ainsi que la valeur du moment d'inertie I_e. On doit noter que la détermination de r_e est essentiellement limitée en précision par l'incertitude sur le nombre d'Avogadro N. En utilisant la valeur de B_e donnée par MANTZ et Coll [14] on obtient :

$$r_e = 1,12825 \pm 0,00010 \text{ Å}$$

$$I_e = (14,4935 \pm 0,0001) \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$$

b) Constantes vibrationnelles

Par extrapolation à pression nulle des différents centres de bande figurant dans le tableau 3 on obtient pour nombre d'onde du centre de la bande 0→3:

$$\sigma_{0\to3} = 6350,432 \pm 0,010 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est compatible avec celle déterminée par RANK et Coll [11] à partir de l'observation de la raie R_6 mesurée interférométriquement :

$$\sigma_{0\to3} = 6350,436 \text{ cm}^{-1}$$

TABLEAU 5

Constantes rotationnelles des transitions $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ exprimées en cm^{-1}

	NOS VALEURS	RANK et COLL.[12]	VALEURS CALCULEES D'APRES[14]
B_0	1,92252 (0→3) 1,922505 (0→2)	1,922521	1,922512
B_2	1,887514	1,887513	1,887503
B_3	1,86999	-	1,869997
$D_o(10^{-6})$	6,06 (0→3) 6,10 (0→2)	6,1193	6,1018
$D_2(10^{-6})$	-	6,1174	6,0990
$D_3(10^{-6})$	-	-	6,0976

TABLEAU 6

Centres de bande des transitions $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$ exprimés en cm^{-1}

	NOS VALEURS	RANK et COLL.[11]	VALEURS CALCULEES D'APRES[14]
$\sigma_{0\rightarrow 2}$	4 260,0608	4 260,0648	4 260,0624
$\sigma_{0\rightarrow 3}$	6 350,432	6 350,436	6 350,4372

CHAPITRE III

FORME D'UNE RAIE SPECTRALE ELARGIE PAR COLLISIONS

Une raie spectrale peut être définie par la forme analytique du coefficient d'absorption qui dépend, selon les conditions expérimentales, de trois processus physiques :

- La durée de vie naturelle des niveaux.
- L'effet Doppler.
- Les collisions moléculaires.

Avant d'aborder le problème des collisions moléculaires qui nous intéresse plus particulièrement nous donnerons la définition du coefficient d'absorption et nous rappellerons succinctement les processus d'élargissement par déséxcitation radiative des niveaux d'énergie et par effet Doppler.

I Coefficient d'absorption d'une raie spectrale

Considérons un milieu gazeux absorbant une radiation monochromatique de nombre d'onde σ. Soit $I_o(\sigma)$ le flux énergétique

incident de cette radiation et $I_t(\sigma)$ le flux de la radiation après traversée du milieu gazeux. La transmission du milieu absorbant est définie par :

$$T(\sigma) = \frac{I_t(\sigma)}{I_o(\sigma)}$$

et son absorbance par :

$$A(\sigma) = 1 - T(\sigma)$$

Le gaz ayant une densité uniforme, le coefficient d'absorption pour le nombre d'onde σ, $K(\sigma)$ peut être défini par la loi de Lambert :

$$T(\sigma) = e^{-K(\sigma)\,l}$$

l, longueur du parcours absorbant se mesure généralement en cm et $T(\sigma)$ s'exprime en cm^{-1}.

En fait une raie d'absorption n'est jamais purement monochromatique mais est distribuée sur un certain domaine de fréquences. Le coefficient d'absorption varie alors en fonction du nombre d'onde. Quelle que soit la forme analytique du coefficient d'absorption, la largeur à mi-hauteur est une des caractéristiques essentielles d'une raie. Nous allons examiner les différents mécanismes physiques qui contribuent à élargir les raies.

II Processus physiques d'élargissement des raies

a) Largeur naturelle

La durée de vie des niveaux mis en jeu dans une transition est limitée en raison des excitations ou déséxcitations spontanées. Si Δt est la durée de vie d'un niveau, la largeur $\delta\sigma$ qui lui est associée est donnée par la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\delta\sigma \simeq \frac{1}{2\pi c\ \Delta t}$$

WEISSKOPF et WIGNER[18] ont montré que le profil de la raie est lorentzien et peut s'écrire :

$$K(\sigma) = ct\ \frac{\Delta\delta}{(\sigma-\sigma_0)^2+(\Delta\sigma)^2}$$

σ est le nombre d'onde du centre de la raie et $\Delta\sigma$ désigne la demi-largeur naturelle de la raie :

$$\Delta\sigma\ (cm^{-1}) = \frac{1}{4\pi C}\ \left(\frac{1}{\Delta t_1} + \frac{1}{\Delta t_2}\right)$$

Δt_1 et Δt_2 représentent la durée de vie naturelle des deux niveaux de la transitions.

La durée de vie d'un niveau excité à la température ambiante étant de l'ordre de 10^{-4} s, $\Delta\sigma$ est de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1}.

La largeur naturelle des raies est absolument négligeable devant les autres effets d'élargissement.

b) Largeur Doppler

Elle résulte de l'agitation thermique des molécules. Si v_x est la composante de la vitesse d'une molécule dans la direction d'observation, le nombre d'onde de la raie (émise ou absorbée) n'est plus σ_0 mais

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 \pm \frac{|V_x|}{c}\right)$$

L'absorption de la raie s'étend donc dans le domaine

$$\sigma_0 - \frac{|V_x|}{c} \quad , \quad \sigma_0 + \frac{|V_x|}{c}$$

A la température ambiante et pour des pressions faibles, les molécules se déplacent avec des vitesses régies par une distribution de Maxwell - Boltzmann. En considérant cette distribution des vitesses, on aboutit à un profil gaussien de la raie de la forme :

$$K(\sigma) = c \pm \left(\frac{m c^2}{2\pi k T}\right)^{1/2} \frac{1}{\sigma_0} \exp\left[-\frac{m c^2}{2 k T}\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}\right)^2\right]$$

m étant la masse de la molécule.

La demi-largeur à mi-hauteur de la raie

$$\gamma = \left(\frac{2kT}{mc^2} \operatorname{Log} 2\right)^{1/2} \sigma_o$$

est indépendante de la pression mais varie avec la température. A la température ambiante, cette demi-largeur, au voisinage de 4200 cm^{-1} (transition $0 \to 2$) est de l'ordre de 5 mK.

Cet effet est prépondérant pour des pressions très faibles généralement inférieures à 1 ou 2 torrs. Lorsque la pression du gaz augmente, la largeur Doppler tend à diminuer (effet Dicke) et devient négligeable (pour $p >$ 10 cm de mercure) devant la largeur collisionnelle.

c) Collisions moléculaires

L'élargissement des raies spectrales provenant des collisions moléculaires est considérablement plus important que les autres processus d'élargissement dès que la pression devient supérieure à 10 cm de mercure. En fait les intéractions subies par les molécules optiquement actives sous l'action des molécules environnantes déterminent à la fois la forme et le déplacement des raies.

La plupart des théories sont fondées sur l'approximation d'impact dans laquelle les intéractions moléculaires se ramènent à une succession de chocs binaires indépendants les uns des autres.

Lors d'une collision entre une molécule active et une molécule perturbatrice, le processus d'émission ou d'absorption est plus ou moins complètement interrompu. Il en résulte une incohérence dans l'onde rayonnée dont trois effets sont à considérer : les changements de fréquence, de phase et d'amplitude.

Le formalisme d'ANDERSON [19] développé ensuite par TSAO et CURNUTTE [20] a pu le premier donner une représentation satisfaisante des phénomènes observés. Ces auteurs proposent une description semi-classique dans laquelle les mouvements de vibration-rotation sont traités quantiquement et les mouvements de translation classiquement. La probabilité de transition sous l'action de l'interaction est calculée par un formalisme de perturbation dépendant du temps.

Récemment CALATRY et ROBERT [21] ont présenté une formulation générale applicable au calcul du profil spectral non seulement en phase gazeuse mais aussi en solution dense. On en trouvera une analyse très détaillée dans les récents mémoires de BOULET [22] et de GIRAUD [23]. Nous nous bornerons à en rappeler sommairement le cadre général et à indiquer les grandes lignes de la théorie d'Anderson - Tsao - Curnutte dans laquelle nous introduirons les états de vibration.

III Profil d'une raie collisionnelle.

a) Formalisme général

Schématiquement l'expérience réalisée au laboratoire se ramène aux processus suivants :

Un flux énergétique constant I_o est partiellement absorbé par un système matériel S_m contenu dans une cuve. Le flux d'énergie I_t recueilli à la sortie de la cuve est analysé par le spectromètre.

Pour décrire cette expérience on est amené à faire le bilan énergétique du rayonnement c'est à dire à comparer le champ électromagnétique avant et après son intéraction de durée T avec le système matériel.

Le système total S peut se décomposer en trois systèmes élémentaires :

S_r = le rayonnement caractérisé par son mode j et son vecteur de polarisation e_j (hamiltonien H_j).

S_a = le système microphysique constitué par les molécules actives (hamiltonien H_a)

S_b = le "bain thermique" ou "thermostat" constitué par l'ensemble des molécules perturbatrices sans intéraction avec le champ électromagnétique (hamiltonien H_b)

L'hamiltonien du système matériel S_m s'écrit :

$$H_m = H_a + H_b + V(t)$$

où V(t) est le potentiel d'interaction entre les molécules actives et les molécules perturbatrices.

L'hamiltonien du système total est alors :

$$H = H_j + Hm + f_j$$

où f_j représente l'hamiltonien d'intéraction entre le rayonnement et les molécules actives.

L'absorption se produit lorsque le mode j du rayonnement perd un photon que le système S_a récupère. Le coefficient d'absorption peut être défini comme l'énergie moyenne absorbée par le système microphysique par unité de temps et unité d'énergie incidente $I_o(W_j)$. Soit en tenant compte de la notion de transfert énergétique par unité de volume V :

$$K(\omega_j) = -\frac{1}{V}\frac{\Delta P(\omega_j)}{I_o(\omega_j)}$$

$\Delta P(W_j)$ la puissance moyenne transférée sur le mode j peut s'exprimer par :

$$\Delta P(\omega_j) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\,\overline{\Delta E_j(T)}$$

$\overline{\Delta E_j}(T)$ est la variation de l'énergie moyenne du mode j entre les instants 0 et T

$$\overline{\Delta E_j} = \overline{E(T)} - \overline{E(0)}$$

Le système étant décrit par la mécanique statistique on introduit la notion de grandeurs moyennes pondérées par les répartitions statistiques à partir de l'opérateur densité $\rho(t)$

$$\overline{\Delta E_j} = Tr_S \left[H_j \left(\rho(T) - \rho(0) \right) \right]$$

L'évolution dans le temps de $\rho(t)$ satisfait à l'équation de Liouville

$$i \hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[H, \rho(t) \right] = H^{\times} \rho$$

Afin de résoudre cette équation on se place dans la représentation d'intéraction. On suppose de plus qu'à l'instant initial le rayonnement est sans couplage avec le système matériel.

$$\rho(0) = \rho_j(0) \, \rho_m(\cdot)$$

En ne considérant que des phénomènes linéaires par rapport à l'intensité du champ et en explicitant l'hamiltonien H_j on aboutit à l'expression:

$$K(\omega_j) = \frac{1}{\gamma} \frac{4\pi \omega_j}{\hbar c} \, Re \left[\int_0^{\infty} d\tau \, e^{i\omega_j \tau} \cdot Tr_{Sm} \left\{ \left[\mu_{z\alpha}, \mu_{z\beta}(\tau) \right] \rho_m(0) \right\} \right]$$

τ représente un intervalle de temps, $\mu_{z\alpha}$ est la projection sur le vecteur polarisation $\vec{e}_j$ de l'opérateur moment dipolaire de la α ème molécule, la sommation porte sur l'ensemble des molécules (α, β)

$\vec{\mu}_\alpha$ est la somme du moment dipolaire permanent et du moment induit par les autres molécules. Les molécules étant peu polarisables nous ne tiendrons pas compte des effets d'induction. De plus on néglige les éventuelles corrélations entre les molécules actives et on se limitera à l'étude de l'autocorrélation des moments permanents. L'étude du système S_a se ramène à l'étude d'une seule molécule active et le coefficient d'absorption s'écrit :

$$K(\omega_j) = N_a \frac{4\pi\omega_j}{\hbar c} \mathrm{Re}\left[\int_0^\infty dt\, e^{i\omega_j \tau} \mathrm{Tr}_{S_m} \left\{ \left[\mu_z, \mu_z(\tau) \right] \right\} \right]$$

N_a est le nombre de molécules actives par unité de volume et μ_z la composante du moment dipolaire permament de la molécule active. D'après cette relation le coefficient d'absorption est la partie réelle de la transformée de Fourier à la fréquence angulaire du mode j de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire.

Pour poursuivre les calculs de façon commode il apparait nécessaire d'effectuer une importante simplification en distinguant les gaz peu comprimés des solutions liquides.

Elle consiste à négliger la présence du couplage V entre les matrices densité relatives au bain et à la molécule active :

$$\rho_m(0) = \rho_a(0) \cdot \rho_b(0)$$

avec

$$\rho_a(0) = \frac{e^{-\frac{H_a}{kT}}}{Tr_{S_a}\left(e^{-\frac{H_a}{kT}}\right)} \qquad \text{et} \qquad \rho_b(0) = \frac{e^{-\frac{H_b}{kT}}}{Tr_{S_b}\left(e^{-\frac{H_b}{kT}}\right)}$$

Cette approximation n'est justifiée que dans le cas d'un gaz peu comprimé pour lequel la durée des chocs est très inférieure à l'intervalle de temps séparant deux collisons (approximation d'impact).

En tenant compte de la commutativité des opérateurs ρ_a et ρ_b d'une part et de μ_z et ρ_b d'autre part, on obtient

$$K(\omega_j) = N_a \frac{4\pi\omega_j}{\hbar c} \; Re \int_0^\infty d\tau \, e^{i\omega_j \tau} Tr_{S_a}\left\{\rho_a^{\times} \mu_z Tr_{S_b}\left[\rho_b, \mu_z(\tau)\right]\right\} \qquad (8)$$

b) Théorie d'Anderson

Les mouvements de translation de l'ensemble des molécules a et b font l'objet d'une description classique : chaque molécule

est repérée par les coordonnées de son centre de gravité dans un trièdre de référence fixe. Cette hypothèse est justifiée dans la mesure où la longueur d'onde associée au mouvement d'une molécule $\lambda = \frac{h}{mv}$ est pour la plupart des mélanges gazeux très inférieure aux dimensions de la molécule. On est alors conduit à faire une moyenne classique sur toutes les trajectoires possibles (moyenne représentée par $< >$) afin de s'affranchir des degrés de liberté de translation.

Dans l'approximation d'impact, les chocs étant supposés indépendants, le système matériel est décrit par une molécule active (affectée de l'indice 1) et une molécule perturbatrice (affectée de l'indice 2).

L'hamiltonien du système S_m s'écrit :

$$H_m = H_1 + H_2 + V(t) = H_o + V(t)$$

où H_1 et H_2 sont les hamiltoniens des molécules 1 et 2 et $V(t)$ l'énergie potentielle d'intéraction binaire.

Soit $U_m(t)$ l'opérateur (attaché à l'hamiltonien H_m) d'évolution du moment dipolaire

$$i\hbar \dot{U}_m(t) = H_m(t) U_m(t)$$

avec

$$U_m(o) = 1$$

et $U_o(t)$ l'opérateur attaché à l'hamiltonien H_o

$$U_o(t) = e^{-i\frac{H_o t}{\hbar}}$$

On considère un opérateur intermédiaire $T = U_o^{-1} U_m$ qui satisfait à l'équation

$$i\hbar \dot{T}(t) = \left(U_o^{-1}(t)\, V(t)\, U_o(t) \right) T(t)$$

Soit $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les vecteurs propres de H_a et H_b constituant une base orthonormée dans laquelle l'opérateur f_m est diagonal. En développant la trace de la relation (8) sachant que μ_z est diagonal dans la base des états propres du bain, on obtient :

$$K(\omega_j) = N_a \frac{4\pi\omega_j}{\hbar c} \operatorname{Re} \int_o^\infty d\tau\, e^{i\omega_j \tau} \sum_{\substack{a\, a' \\ a''\, a'''}} \left(\langle a | \rho_a | a \rangle - \langle a' | \rho_a | a \rangle \right) \langle a | \mu_z | a' \rangle \langle \langle a'' | \mu_z | a''' \rangle\, e^{i\omega_{a''a'''}\tau}$$

$$\sum_{bb'} \langle b | \rho_b | b \rangle \langle a'\, b | T^{-1}(\tau) | a''\, b' \rangle \langle a'''\, b' | T(\tau) | a\, b \rangle \rangle$$

avec

$$\omega_{a''a'''} = \frac{E_{a''} - E_{a'''}}{\hbar}$$

Si t_o est l'instant où commence la collision et δ la durée de cette collision supposée infiniment petite, l'intéraction V(t) aura une contribution non nulle uniquement entre t_o et $t_o + \delta$ On demontre que seuls les termes pour lesquels :

$$\omega_{a'a''} + \omega_{a'''a} = 0 \qquad (9)$$

doivent être retenus.

Explicitons les états $|a\rangle$, $|a''\rangle$ et $|a'''\rangle$ de la molécule 1, $|b\rangle$ et $|b'\rangle$ de la molécule 2 en désignant par i et f les états initiaux et finaux de la transition i→f considérée :

$$|a\rangle = |v_i, J_i, m_i\rangle \qquad |a'\rangle = |v_f, J_f, m_f\rangle \qquad |a''\rangle = |v'_f, J'_f, m'_f\rangle$$

$$|a'''\rangle = |v'_i, J'_i, m'_i\rangle \qquad |b\rangle = |v_2, J_2, m_2\rangle \qquad |b'\rangle = |v'_2, J'_2, m'_2\rangle$$

La relation (9) devient :

$$E_{v_f, J_f} - E_{v_2 J_2} = E_{v'_f, J'_f} - E_{v_i J'_i} = \hbar \omega_{fi}$$

où ω_{fi} est la fréquence augulaire de la transition optique i→f.

En considérant un spectre parfaitement résolu ne présentant pas de recouvrement des raies :

$$V'_f = V_f \quad , \quad V'_i = V_i \qquad J'_f = J_f \quad J'_i = J_i$$

Le coefficient d'absorption s'écrit alors :

$$K(\omega_j) = N_i \frac{4\pi\omega_j}{\hbar c} \sum_{\substack{V_i V_f \\ J_i J_f}} \left[\frac{P_{V_i J_i}}{2J_i+1} - \frac{P_{V_f J_f}}{2J_f+1} \right] \mathrm{Re} \int_0^\infty d\tau\, e^{-i(\omega_j - \omega_{fi})} \varphi(\tau)$$

la fonction d'autocorrélation $\varphi(\tau)$ est donnée par :

$$\varphi(\tau) = \sum_{V_2 J_2} \frac{P_{V_2 J_2}}{2J_2+1} \sum_{m_i, m_f} \langle V_i J_i m_i | \mu_z | V_f J_f m_f \rangle$$

$$\sum_{m_2} \langle\langle V_f J_f m_f, V_2 J_2 m_2 | T^{-1}(\tau)\, \mu_z\, T(\tau) | V_i J_i m_i, V_2 J_2 m_2 \rangle\rangle$$

En considérant les chocs équiprobables, la moyenne de l'opérateur $T^{-1}(\tau)\, \mu_z\, T(\tau)$ est indépendante de l'axe $O\vec{Z}$

(d'un trièdre fixe) qui est pris colinéaire au vecteur polarisation $\vec{e}_\gamma$. Cette moyenne, indépendante de l'état quantique de la molécule perturbatrice, peut s'expliciter en fonction de coefficients de Clebsch - Gordan ou encore des éléments matriciels de μ_z

La fonction d'autocorrélation peut se mettre sous la forme :

$$\varphi(\tau) = \sum_{m_i, m_f} |\langle v_i J_i m_i | \mu_z | v_f J_f m_f \rangle|^2 F(\tau)$$

$F(\tau)$, fonction indépendante de J_2 et des nombres quantiques magnétiques, se détermine en faisant la moyenne sur tous les types de chocs définis par le paramètre d'impact b (dont la direction est colinéaire à $O\vec{Z}$) et la vitesse relative v (dont la direction est colinéaire à $O\vec{Y}$) On obtient ainsi :

$$F(\tau) = \exp\left[-N_2 \tau \int_0^\infty F(v)\, v\, \sigma(v)\, dv\right] = \exp\left[-N_2 \tau\, \overline{v\sigma(v)}\right]$$

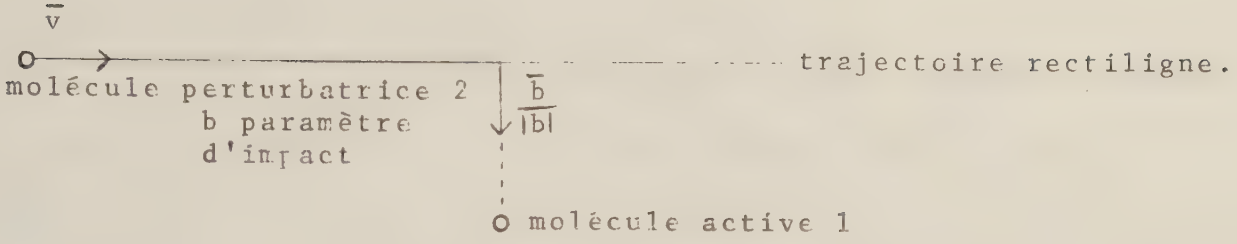
(10)

N_2 est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume, $F(v)$ la distribution de Maxwell - Boltzmann des vitesses et $\sigma(v)$ la section efficace de collision.

Dans la théorie d'Anderson - Tsao - Curnutte, la trajectoire est supposée rectiligne et décrite à la vitesse constante $\bar{v}$ (voir schéma ci-après) telle que :

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\, F(v)\, dv = \left(\frac{8RT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

m étant la masse réduite des deux molécules.



Cependant dans le chapitre VI nous introduirons d'une façon plus correcte la distribution de Maxwell - Boltzmann des vitesses et nous tiendrons compte dans une certaine mesure du caractère non rectiligne des trajectoires collisionnelles.

Dans l'expression (10) $\sigma(v)$ s'exprime par :

$$\sigma(v) = \sum_{v_2 J_2} P_{v_2 J_2} \int_0^\infty 2\pi b \, S(b,v) \, db$$

S(b,v) section différentielle de collision s'explicite par :

$$S(b,v) = 1 - \sum_{v'_2 J'_2} \sum_{\substack{m_i m'_i \\ m_f m_f}} \sum_{\substack{m_2 m'_2 \\ M}} \frac{\langle J_f \, m_f \, M | J_i \, m_i \rangle \langle J_f \, m'_f \, M | J_i \, m'_i \rangle}{(2J_i+1)(2J_2+1)} \cdot$$

$$\langle v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 | T^{-1}(b,v) | v_f J_f m'_f, v'_2 J'_2 m'_2 \rangle \cdot$$

$$\langle v_i J_i m_i, v'_2 J'_2 m'_2 | T(b,v) | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 \rangle \, .$$

Soit $\sigma_R(v)$ et $\sigma_i(v)$ les parties réelle et imaginaire de $\sigma(v)$; après intégration de la fonction d'autocorrélation, le coefficient d'absorption s'écrit :

$$K(\omega_f) = Na \, \frac{4\pi\omega_f}{\hbar c} \sum_{\substack{J_i J_f \\ v_i v_f}} \left[\frac{P_{v_i J_i}}{2J_i+1} - \frac{P_{v_f J_f}}{2J_f+1} \right] \sum_{m_i, m_f} |\langle J_i m_i v_i | M_z | J_f m_f v_f \rangle|^2$$

$$\frac{N_2 \overline{v \, \sigma_R(v)}}{(\omega_f - \omega_{fi} + N_2 \overline{v \, \sigma_i(v)})^2 + (N_2 \overline{v \sigma_R(v)})^2} \qquad (11)$$

Une raie d'absorption ne s'étendant que dans un domaine très limité on commet une erreur minime en assimilant dans le facteur constant $Na \frac{4\pi\omega_f}{\hbar c}$, ω_f à $\omega_{fi} - N_2 \overline{v\sigma_i(v)}$.
D'où le résultat bien connu : les raies d'absorption collisionnelles ont un profil de Lorentz de demi-largeur à mi-hauteur $N_2 \overline{v\sigma_R(v)}$ centré sur la fréquence angulaire $\omega_{fi} - N_2 \overline{v\sigma_i(v)}$ où $-N_2 \overline{v\sigma_i(v)}$ représente le déplacement de la fréquence angulaire ω_{fi} de la molécule active isolée.

Soit σ_o le nombre d'onde du centre de la raie et γ sa demi-largeur à mi-hauteur, le coefficient d'absorption exprimé en cm^{-1} devient :

$$K(\sigma-\sigma_o) = \frac{Na\, 4\pi\sigma_o}{\hbar c} \sum_{\substack{J_i J_f \\ v_i v_f}} \left[\frac{P_{v_i J_i}}{2J_i+1} - \frac{P_{v_f J_f}}{2J_f+1} \right] \cdot \sum_{m_i m_f} |\langle J_i m_i v_i | M_z | J_f m_f v_f \rangle|^2 \frac{\gamma}{(\sigma-\sigma_o)^2+\gamma^2} \qquad (12)$$

avec :

$$\gamma\,(cm^{-1}) = \frac{N_2 \overline{v\sigma_R(v)}}{2\pi c} \qquad (13)$$

et

$$\sigma_o = \sigma_{if} + \eta$$

où le déplacement η s'écrit :

$$\eta\,(cm^{-1}) = -N\,\frac{\overline{v\,\sigma_i(v)}}{2\pi c} \qquad (14)$$

Pour calculer S(b,v) il est nécessaire d'expliciter l'opérateur d'évolution T(b,v) solution de

$$T(b,v) = \exp\left[-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t)\, V(t)\, U_0(t)\, dt\right]$$

Définissons un opérateur P tel que :

$$P = \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} U_0^{-1}(t)\, V(t)\, U_0(t)\, dt = \frac{1}{\hbar}\langle U_0 | V(t) | U_0 \rangle \qquad (15)$$

T(b,v) peut s'exprimer sous la forme d'un développement en série, chaque terme s'explicitant en fonction des puissances successives de P.

$$T_0 = 1$$

$$T_1 = -iP$$

$$T_2 = -\frac{1}{2}P^2$$

etc...

En se limitant au 2ème ordre, S(b,v) s'écrit :

$$S(b,v) = S_0(b,v) + S_1(b,v) + S_2(b,v)$$

avec

$$S_0(b,v) = 0$$

$$S_1(b,v) = i\left[\sum_{m_i,m_2} \frac{\langle v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 | P | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2\rangle}{(2J_i+1)(2J_2+1)} - \sum_{m_f,m_2} \frac{\langle v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 | P | v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2\rangle}{(2J_f+1)(2J_2+1)}\right]$$

$S_2(b,v)$ peut se mettre sous la forme de trois termes additifs :

$$S_2(b,v)_{o,i} = \frac{1}{2}\left[\sum_{m_i,m_2} \frac{\langle v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2 | P^2 | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2\rangle}{(2J_i+1)(2J_2+1)}\right] \qquad (16)$$

$S_2(b,v)_{o,f}$ même formule que la précédente en remplaçant l'indice i par l'indice f.

$$S_2(b,v)_m = -\sum_{v_2' J_2'} \sum_{\substack{m_i m_i' \\ m_f m_f'}} \sum_{\substack{m_2,m_2' \\ M}} \frac{\langle J_f 1 m_f M | J_i m_i\rangle \langle J_f 1 m_f' M | J_i m_i'\rangle}{(2J_i+1)(2J_2+1)} \qquad (17)$$

$$\langle v_f J_f m_f, v_2 J_2 m_2 | P | v_f J_f m_f', v_2' J_2' m_2'\rangle \langle v_i J_i m_i', v_2' J_2' m_2' | P | v_i J_i m_i, v_2 J_2 m_2\rangle$$

$S_1(b,v)$ terme imaginaire pur contribue au calcul du déplacement tandis que $S_2(b,v)$ réel, interviendra seul dans le calcul de la largeur. Dans le cas le plus général, on pourra exprimer, à partir des relations (13) et (14), la demi-largeur γ et le déplacement η sous la forme :

$$\gamma\,(cm^{-1}) = \frac{N_2}{2\pi c} \sum_{J_2,v_2} \rho_{J_2 v_2} \int_0^\infty \int_0^\infty v\, F(v)\, 2\pi b\, S_2(b,v)\, db\, dv \qquad (18)$$

$$\eta\,(cm^{-1}) = -\frac{N_2}{2\pi c} \sum_{J_2,v_2} \rho_{J_2 v_2} \int_0^\infty \int_0^\infty v\, F(v)\, 2\pi b\, S_1(b,v)\, db\, dv \qquad (19)$$

Le terme $S_2(b,v)$ rend compte non seulement des chocs inélastiques pour lesquels la molécule active (ou perturbatrice) change d'état rotationnel mais également des chocs élastiques (ou adiabatiques) qui laissent la molécule dans le même état énergétique mais modifie l'orientation du moment rotationnel. De même on peut montrer [23] que $S_2(b)$ correspond aux changements de fréquence de phase et d'amplitude de l'onde qui peuvent se produire au cours d'une collision.

En conclusion la largeur et le déplacement d'une raie collisionnelle sont reliés au potentiel intermoléculaire par l'intermédiaire de la section efficace différentielle $S(b,v)$. Le choix du potentiel intermoléculaire sera traité au chapitre VI.

IV Intensité d'une raie d'absorption Lorentzienne

Le coefficient d'absorption intégré dans tout le domaine de fréquence d'une raie pour lequel l'absorbance n'est pas nulle représente l'intensité de cette raie.

$$S = \int_0^\infty K(\sigma)\, d\sigma$$

Pour une raie symétrique, définie dans le domaine $\sigma_o - \Delta\sigma$ à $\sigma_o + \Delta\sigma$, σ_o représentant le nombre d'onde du centre de la raie, l'intensité peut s'écrire

$$S = \int_{\sigma_o - \Delta\sigma}^{\sigma_o + \Delta\sigma} K(\sigma - \sigma_o)\, d\sigma$$

Pour la commodité des calculs on étend généralement les bornes de l'intégrale à $-\infty, +\infty$

En remplaçant $N_a \rho_{vj}$ par N_{vj} population du niveau v,j dans l'expression (12) du coefficient d'absorption, on obtient :

$$S = \frac{8\pi^2}{hc}\sigma_0 \left(\frac{N_{v_i J_i}}{2J_i+1} - \frac{N_{v_f J_f}}{2J_f+1}\right) \sum_{m_i m_f} |\langle J_i m_i v_i | \mu_z | J_f m_f v_f \rangle|^2 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma}{(\sigma-\sigma_0)^2+\gamma^2} d\sigma \quad (20)$$

Considérons la projection du moment dipolaire dans un système d'axes fixes ayant pour origine le centre de gravité de la molécule active suivant trois composantes μ_α avec α = X,Y ou Z. Pour une transition rovibrationnelle quelconque n→m on a :

$$|\langle m | \mu | n \rangle|^2 = \sum_\alpha |\langle m | \mu_\alpha | n \rangle|^2$$

On peut démontrer [24] que pour cette transition les trois éléments matriciels $|\langle m | \mu_\alpha | n \rangle|^2$ sont égaux. Ainsi :

$$|\langle v_i J_i m_i | \mu_z | v_f J_f m_f \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\langle v_i J_i m_i | \mu | v_f J_f m_f \rangle|^2$$

D'autre part le calcul de l'intégrale de l'expression (20) est immédiat :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma}{(\sigma-\sigma_0)^2+\gamma^2}\, d\sigma = \operatorname{Arctg}\left[\frac{\sigma-\sigma_0}{\gamma}\right]_{-\infty}^{\infty} = \pi$$

L'intensité d'une raie d'absorption a donc pour expression :

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc}\,\sigma_0\,\frac{N_{v_i J_i}}{2J_i+1} - \frac{N_{v_f J_f}}{2J_f+1} \sum_{m_i, m_f} |\langle v_i J_i m_i | M | v_f J_f m_f \rangle|^2 \qquad (21)$$

Pour les transitions vibrationnelles envisagées, le niveau initial est le niveau fondamental $V_i = 0$. La répartition des populations dans les différents niveaux étant régie par la loi de Boltzmann, on peut négliger la population du niveau final $Nv_f j_f$ devant celle du niveau initial. On obtient finalement :

$$S = \frac{8\pi^3}{3hc}\,\sigma_0\,\frac{N_{v_i J_i}}{2J_i+1} \sum_{m_i, m_f} |\langle v_i J_i m_i | M | v_f J_f m_f \rangle|^2 \qquad (22)$$

V Conclusion

Une raie d'absorption élargie par collisions a un profil théorique de Lorentz dont il est facile, à partir des expression (12) et (21), de déduire la forme simplifiée suivante :

$$K(\sigma-\sigma_0) = \frac{S}{\pi}\,\frac{\gamma}{(\sigma-\sigma_0)^2+\gamma^2} \qquad (23)$$

Le déplacement η et la demi-largeur γ sont proportionnels à la densité des molécules perturbatrices (c f. expressions (13) et (14)) tandis que l'intensité S est proportionnelle à la densité des molécules actives (expression (22)).

Nous aurons à étudier d'une part le gaz actif pur autoperturbé et d'autre part le gaz perturbé par des gaz étrangers.

Dans le 1er cas la largeur, le déplacement et l'intensité sont proportionnels à la pression du gaz (en admettant le gaz parfait). On peut donc définir une demi-largeur γ_o, un déplacement η_o et une intensité S_o rapportés à 1 atm tels que :

$$\gamma_o = \gamma / P \quad ; \quad \eta_o = \eta / P \quad ; \quad S_o = S / P$$

P s'exprimant en atm, γ_o et η_o s'expriment en cm^{-1} atm^{-1} et S_o en cm^{-2} atm^{-1}

Dans le 2ième cas nous aurons à considérer deux types de collisions : les collisions entre molécules de gaz actif (section efficace σ_{aa}) et les collisions entre molécules du gaz actif et molécules du gaz perturbateur (section efficace σ_{ab}). Les collisions étant indépendantes les unes des autres, la demi-largeur et le déplacement peuvent s'écrire :

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c} \left(N_a \overline{v_a \sigma_{R\,aa}(v)} + N_b \overline{v_{ab} \sigma_{R\,ab}(v)} \right) = \gamma_{aa} + \gamma_{ab} \qquad (24)$$

$$\eta = \frac{1}{2\pi c} \left(N_a \overline{v_a \sigma_{i\,aa}(v)} + N_b \overline{v_{ab} \sigma_{i\,ab}(v)} \right) = \eta_{aa} + \eta_{ab} \qquad (25)$$

où N_a et N_b nombres de molécules actives et perturbatrices sont respectivement proportionnels à la pression partielle du gaz actif et du gaz perturbateur.

γ_{aa} et η_{aa} qui représentent la contribution de la demi-largeur et du déplacement dûe au gaz actif pur sont proportionnels à la pression partielle de ce gaz actif.

γ_{ab} et η_{ab} qui représentent la contribution de la demi-largeur et du déplacement dûe au gaz perturbateur sont proportionnels à la pression partielle du gaz perturbateur.

γ_{aa} et η_{aa} pouvant être aisément déduits de l'étude du gaz actif pur, les expressions (24) et (25) permettent donc de déterminer très facilement les élargissements et les déplacements dûs aux gaz étrangers qui nous intéressent essentiellement.

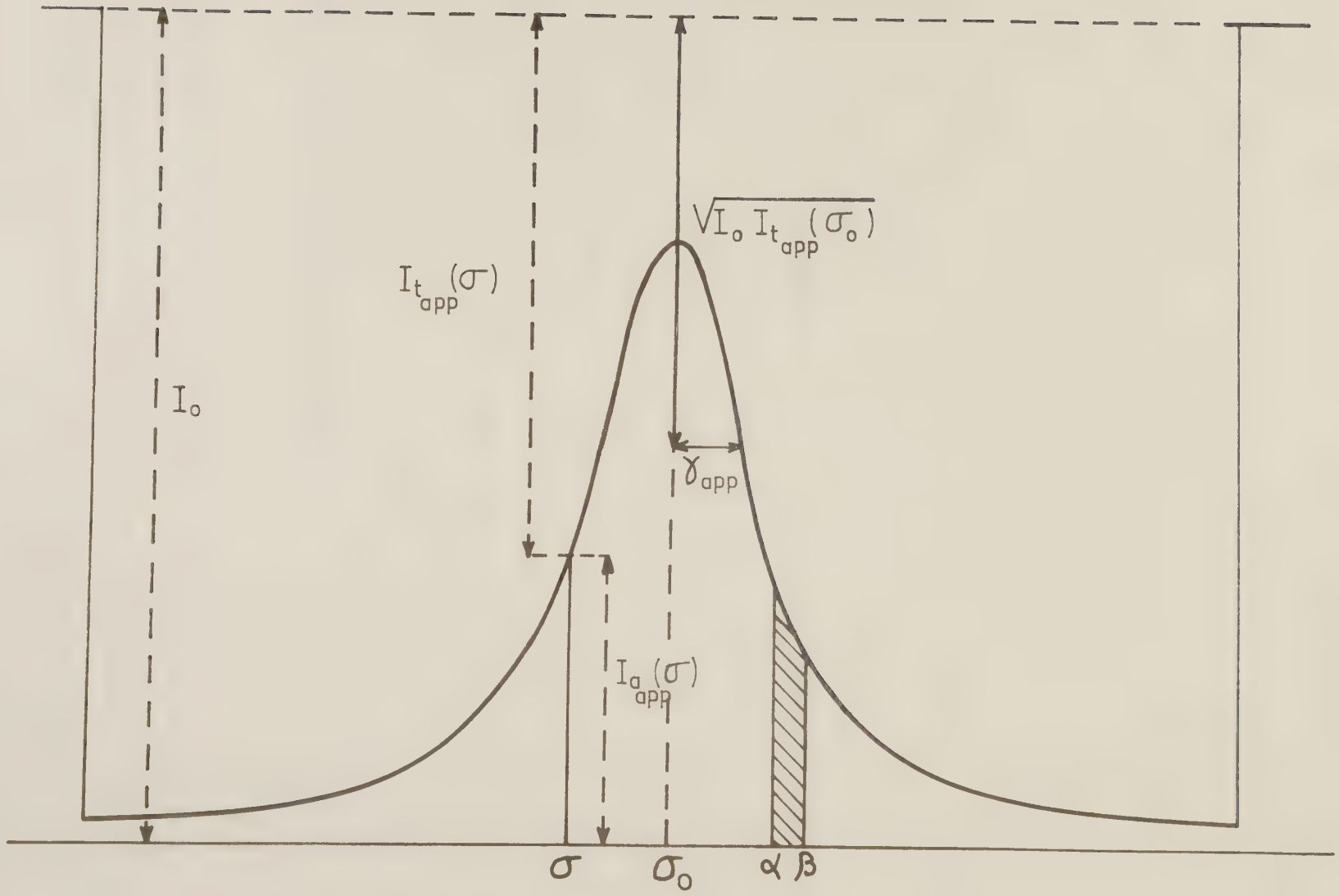
En ce qui concerne l'intensité elle devrait, selon notre formulation, être proportionnelle à la pression partielle du gaz actif et ne pas dépendre du perturbateur. En fait on a pu montrer que les intensités des raies de Hcl perturbé par l'argon et le xénon (25), (26) dépendent (notamment pour J faible) de la pression du perturbateur. Une telle étude n'a cependant pas été envisagée dans le présent travail.

Les résultats auxquels nous avons abouti-profil spectral de Lorentz d'une raie collisionnelle ; proportionalité des largeurs, des déplacements et des intensités avec la pression - impliquent un certain nombre d'approximations (approximation d'impact, description classique des trajectoires etc...)
Il est donc indispensable de vérifier expérimentalement ces

résultats théoriques. En traçant la courbe $K(\sigma)$ déduite de l'enregistrement des raies de CO fortement élargies (pour lesquelles les corrections instrumentales sont négligeables), on a pu établir que le profil de Lorentz se trouve vérifié dans la région du centre des raies. Dans la région des ailes, il s'écarte notablement d'une forme de Lorentz pour se rapprocher d'une forme de Gauss. En accord avec de nombreux auteurs dont BENEDICT et Coll [27], nous pouvons décrire le profil exact des raies par une forme de Lorentz modifiée du type : $K(\sigma-\sigma_0) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{(\sigma-\sigma_0)^n + \gamma^2}$ où n est différent de 2 dans les ailes de la raie.

Quant à la linéarité des largeurs et des intensités avec la pression, jusqu'à des pressions de 5 atm on n'a jamais pu mettre en évidence des déviations à cette linéarité. Nous avons d'ailleurs exploité cette propriété pour mettre au point une méthode de mesure des largeurs. La proportionnalité des déplacements avec la pression n'a pu être rigoureusement vérifiée du fait de la valeur très faible des déplacements relatifs à la molécule active CO. Elle a été néanmoins vérifiée dans les cas Hcl - Ar [25] et Hcl - Xe [26] pour lesquels les déplacements sont beaucoup plus importants.

Figure 2


$\sqrt{I_o\, I_{t_{app}}(\sigma_o)}$
$I_{t_{app}}(\sigma)$
I_o
γ_{app}
$I_{a_{app}}(\sigma)$
σ
σ_o
α β

CHAPITRE IV

METHODES DE MESURE DES LARGEURS, INTENSITES ET DEPLACEMENTS DE RAIES

I Position du problème, forme des raies observées

Un spectromètre idéal (de pouvoir de résolution infini) permettrait de déterminer sans correction l'intensité et la largeur d'une raie d' absorption. En réalité tout spectromètre a un pouvoir de résolution limité et donne d'une distribution spectrale déterminée une représentation approchée. Ces déformations instrumentales sont d'autant moins importantes que le rapport entre la largeur de la raie et la largeur de la fonction d'appareil γ/α est grand.

Considérons l'enregistrement d'une raie d'absorption représentée schématiquement sur la fig. 2. Aux grandeurs $I_o(\sigma)$ et $I_t(\sigma)$ définies précédemment correspondent des grandeurs apparentes $I_o(\sigma)_{app}$ et $I_t(\sigma)_{app}$ différentes des premières à cause des déformations instrumentales. De même on peut définir un coefficient d'absorption apparent $K(\sigma)_{app} = -\frac{1}{L} \text{Log} \frac{I_{t\ app}}{I_o}$, une intensité

apparente $S_{app} = \int_{-\infty}^{+\infty} K_{app}(\sigma)\, d\sigma$ et une demi largeur apparente.

Les grandeurs apparentes sont reliées aux grandeurs effectives par l'intermédiaire de la fonction d'appareil. Ainsi :

$$I_t(\sigma_i)_{app} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{A}(\sigma - \sigma_i)\, I_t(\sigma)\, d\sigma$$

où la fonction d'appareil $\mathcal{A}(\sigma - \sigma_i)$ peut être approximée, pour le spectromètre utilisé, par une fonction de Gauss.

Le problème est de déterminer les grandeurs effectives notamment largeur et intensité des raies à partir des grandeurs apparentes.

Remarquons que ces distorsions instrumentales n'entachent pas la mesure directe des déplacements. Cependant étant donné la valeur très faible de ces déplacements comparativement à la largeur de la fonction d'appareil, les erreurs expérimentales sont beaucoup plus importantes que dans le cas des largeurs.

Pour minimiser les corrections instrumentales, le rapport γ/α doit être pris le plus grand possible. La largeur de la fonction d'appareil nous étant imposée, nous avons donc intérêt à utiliser des pressions élevées puisque γ est proportionnel à la pression. Cependant une pression trop élevée aurait pour conséquence un recouvrement expérimental des raies qu'il faut absolument éviter. De plus au-dessus de 10 atm, il parait peu vraisemblable que la linéarité des largeurs et des déplacements avec la pression soit encore vérifiée. Ainsi les conditions optimales de pression peuvent

varier, selon les perturbateurs et les raies envisagés, entre 3 et 7 atm. Néanmoins il nous a paru souhaitable d'étudier les perturbateurs sous différentes pressions afin d'éliminer certaines erreurs systématiques inhérentes à une pression déterminée.

Nous avons utilisé trois méthodes différentes de correction des distorsions instrumentales :

- La méthode d'IZATT[28] appliquée essentiellement à la mesure de la largeur des raies de la bande fondamentale de CO perturbé.
- Une méthode de déconvolution qui nous a permis de déterminer à la fois la largeur et l'intensité des raies de la bande 0→3.
- Une méthode purement expérimentale qui nous a permis de déterminer très rapidement (à partir de la mesure directe) la largeur des raies de la bande 0→2 de CO perturbé par lui-même et par un grand nombre de gaz étrangers.

II Méthode d'Izatt

Elle fut élaborée à la suite des travaux de BASS et KOSTKOWSKI[29] qui ont calculé des courbes de correction pour des raies de Lorentz et une fonction d'appareil de Gauss (notre cas) ou de Lorentz.

Izatt a repris ces calculs et a établi un réseau de courbes donnant les corrections relatives des diverses grandeurs S_{app}, $A(\sigma_o)_{app}$, $K(\sigma_o)_{app}$, γ_{app} en fonction du rapport α/γ et de l'absorbance effective $A(\sigma_o)$.

La méthode nécessite la mesure des grandeurs suivantes :

- $W_{app} = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\sigma)_{app}\, d\sigma$

qui représente l'aire sous la courbe enregistrée et qui est mesurée

par intégration numérique : $W_{app} \sim \sum_{\sigma} A(\sigma)_{app} \Delta\sigma$

Cette grandeur joue un rôle primordial dans cette méthode car on peut démontrer (30) qu'elle est indépendante de la fonction d'appareil : $W_{app} = W$

- S_{app} intensité apparente de la raie qui est également déterminée par intégration numérique :

$$S_{app} = \frac{1}{L}\int_{-\infty}^{+\infty} -\text{Log}\, T_{app}(\sigma)\, d\sigma \sim \frac{1}{L}\sum_{\sigma} -\text{Log}\, T_{app}(\sigma)\, \Delta\sigma$$

- Eventuellement γ_{app} demi-largeur apparente de la raie qui se mesure directement sur l'enregistrement à $\sqrt{I_o I_{t\,app}(\sigma_o)}$ de la ligne de transmission nulle (fig. 2).
- Enfin la connaissance aussi correcte que possible de la demi-largeur α de la fonction d'appareil.

Dans l'hypothèse d'une raie de Lorentz W peut s'exprimer sous la forme :

$$W = 2\pi\gamma\, F(x)$$

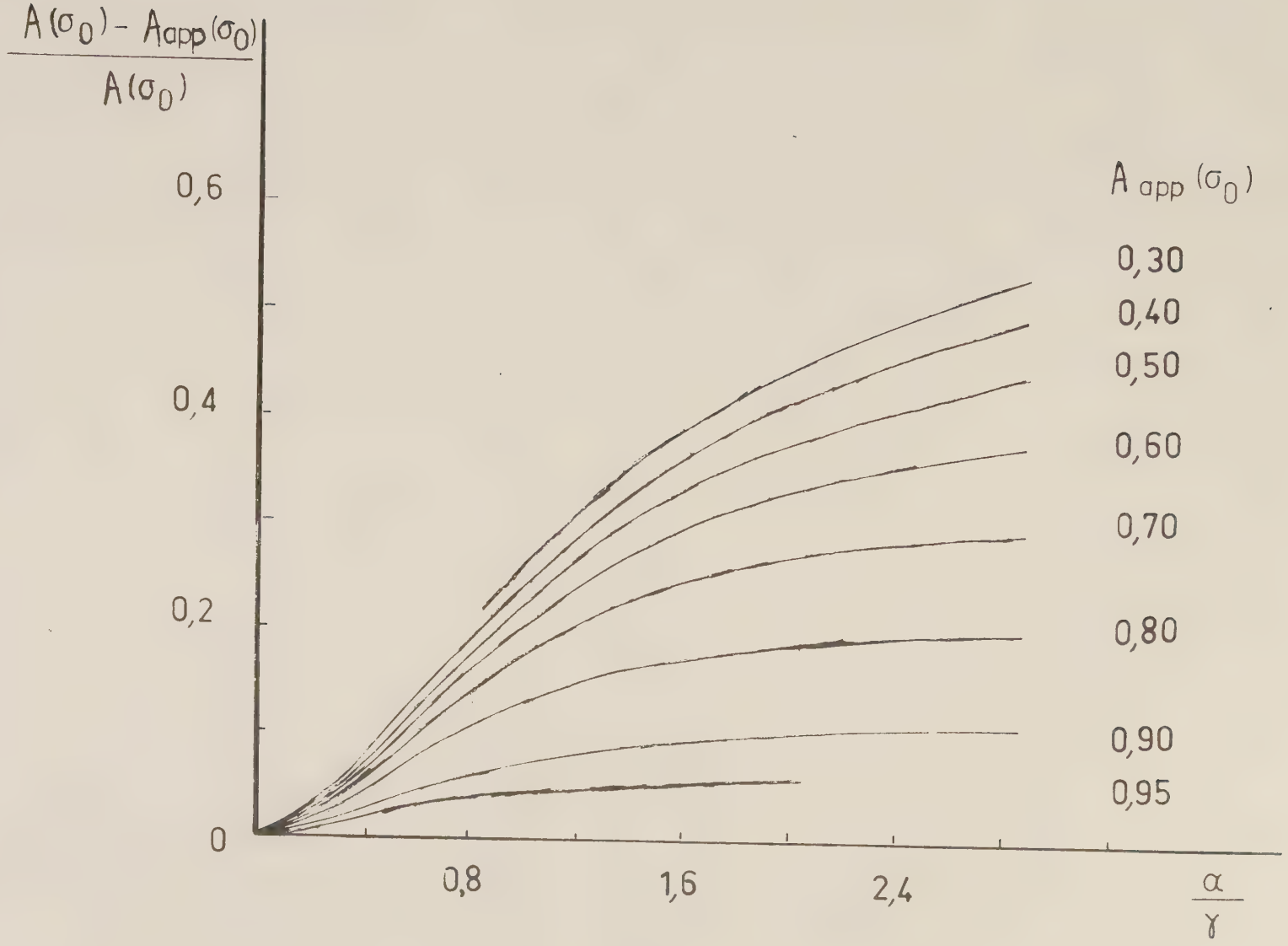
avec

$$F(x) = x\, e^{-x}\left[J_o(ix) - J_1(ix)\right]$$

où J_o et J_1 sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1 et la variable $x = \frac{S1}{2\pi\gamma}$

De plus Izatt a introduit la fonction $G(x) = \frac{F(x)}{x} = \frac{W}{S1}$

Figure 3


$\frac{A(\sigma_0) - A_{app}(\sigma_0)}{A(\sigma_0)}$
0,6
0,4
0,2
0
0,8
1,6
2,4
$\frac{\alpha}{\gamma}$
$A_{app}(\sigma_0)$
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
0,95

et a tabulé les fonctions G(x) et F(x) en fonction de x.

Après avoir évalué W, S_{app} l et $A(\sigma_o)_{app}$ on procède à deux sortes de correction sur ces grandeurs. Des corrections d'ailes (qui dépendent de γ) pour tenir compte de la contribution de la partie des ailes négligée qui théoriquement s'étendent à l'infini de part et d'autre de σ_o. Des corrections de fonction d'appareil (qui affectent uniquement S_{app} et $A(\sigma_o)_{app}$) pour déterminer les grandeurs effectives à partir des grandeurs apparentes. Ces corrections qui dépendent du rapport α/γ et de $A(\sigma_o)$ ne peuvent être effectuées directement. On procède donc par étapes.

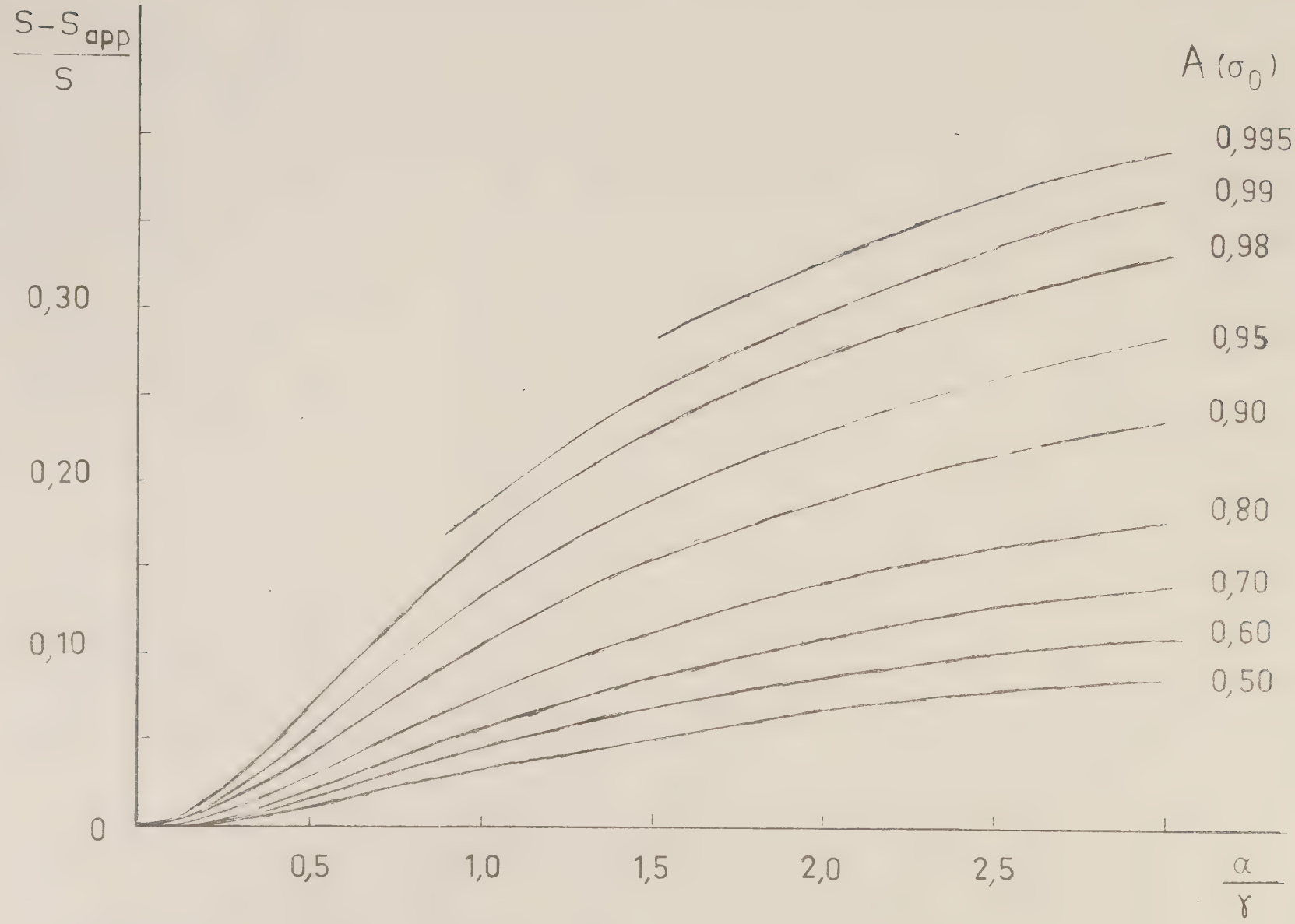
Partant d'une valeur approchée de γ(par exemple $\gamma = \gamma_{app}$), on en déduit une valeur de $A(\sigma_o)$ et S en utilisant les courbes :

$$\frac{A(\sigma_o) - A(\sigma_o)_{app}}{A(\sigma_o)} = f\left(\alpha/\gamma, A(\sigma_o)\right) \qquad \text{(figure 3)}$$

et

$$\frac{S - S_{app}}{S} = g\left(\alpha/\gamma, A(\sigma_o)\right) \qquad \text{(figure 4)}$$

Figure 4


$\frac{S-S_{app}}{S}$
A (σ_0)
0,995
0,99
0,98
0,95
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,30
0,20
0,10
0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
$\frac{\alpha}{\gamma}$

De la valeur de S ainsi obtenue et de W on calcule G(x) ce qui permet de remonter à x et F(x) et d'en déduire γ par la relation $W = 2\pi\gamma F(x)$. Cette valeur de γ constitue une meilleure approximation de la demi-largeur que la valeur de départ. Elle nous permet ensuite d'effectuer de nouvelles corrections sur W, S_{app} 1, $A(\sigma_o)_{app}$ jusqu'à convergence de la méthode itérative.

Pour enregistrer les raies de la bande fondamentale de CO perturbé par l'azote et l'argon, nous avions utilisé un spectromètre de type S I S A M de très haute résolvance ($2\alpha = 0{,}025\ cm^{-1}$) et des pressions du gaz perturbateur de l'ordre de 85 à 90 cm de mercure. Le rapport α/γ étant compris entre 0,25 et 0,06, les corrections à apporter à $A_{app}(\sigma_o)$ sont très faibles. Il en résulte une grande simplification dans la méthode de correction utilisée. Nous avons mesuré directement la demi-largeur apparente de la raie enregistrée. Les abaques de la fig. 5 nous ont permis de déterminer γ à partir de γ_{app} et $A(\sigma_o)$, considéré égal (parce que très peu différent) à $A(\sigma_o)_{app}$.

III Méthode de déconvolution

La méthode d'Izatt présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul enregistrement du spectre. De plus l'application de cette méthode à notre problème particulier (α/γ très faible)

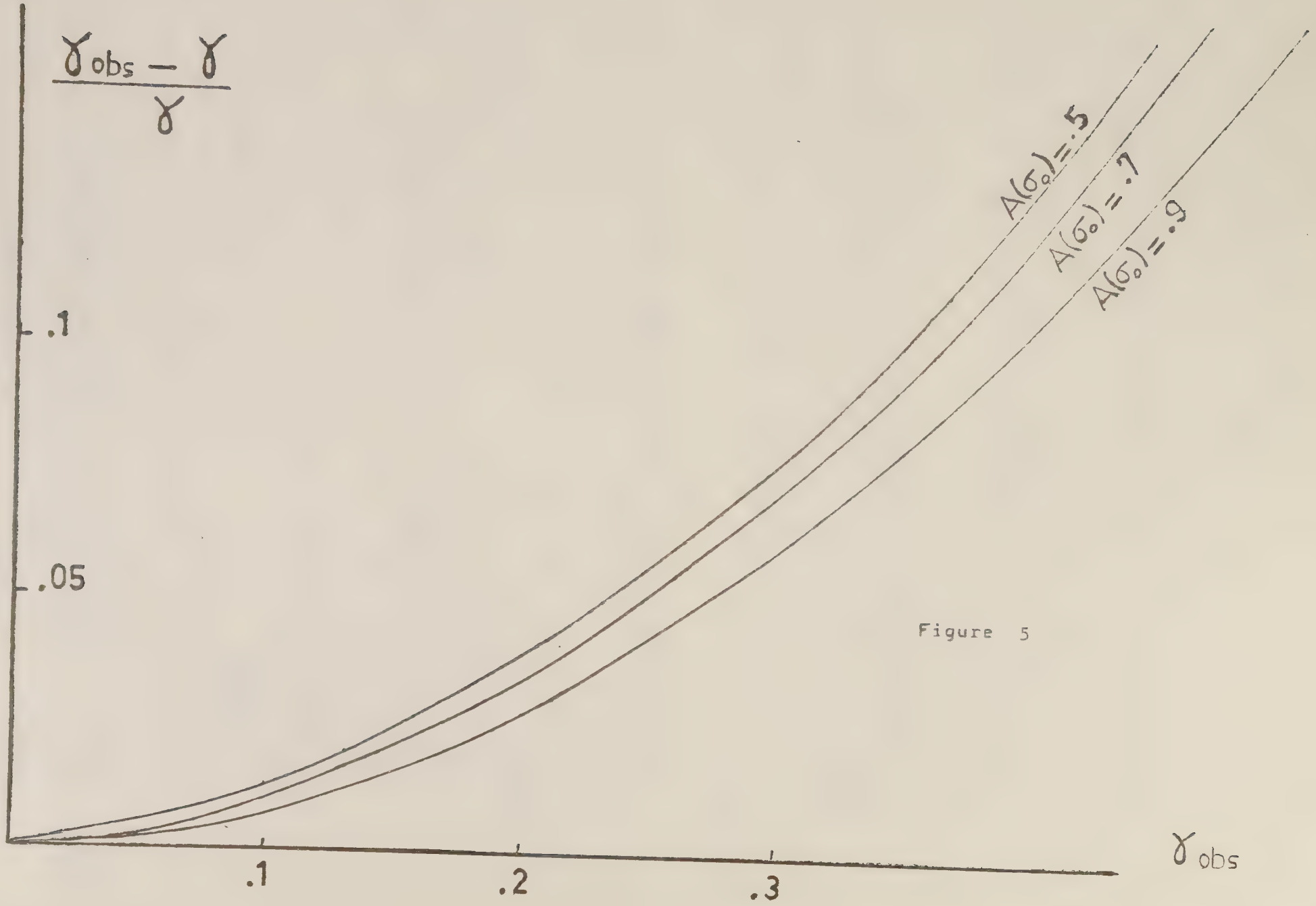

$\frac{\gamma_{obs} - \gamma}{\gamma}$
.1
.05
.1
.2
.3
γ_{obs}
$A(\sigma_o) = .5$
$A(\sigma_o) = .7$
$A(\sigma_o) = .9$

Figure 5

est relativement simple et rapide à effectuer. Cependant elle suppose une forme Lorentzienne des raies qui ne se vérifie que dans un domaine peu étendu autour du centre de la raie. C'est la raison essentielle pour laquelle nous avons mis au point une méthode de déconvolution.

Cette méthode est fondée sur les relations de JONES et MISELL [31] entre le profil réel et le profil observé d'une raie lorsque la fonction d'appareil a une forme de Gauss.

La fonction d'appareil étant normalisée, $I_{a\ app}$ s'exprime par :

$$I_{a\ app}(\sigma_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_a(\sigma-\sigma_0)\, \mathcal{A}(\sigma-\sigma_i)\, d\sigma \qquad (26)$$

avec

$$\mathcal{A}(\sigma-\sigma_i) = \left(\frac{\mathrm{Log}\,2}{\pi\,\alpha^2}\right)^{1/2} \exp\left[-\mathrm{Log}\,2\left(\frac{\sigma-\sigma_i}{\alpha}\right)^2\right] \qquad (27)$$

Pour alléger l'écriture, posons :

$$P = \frac{\mathrm{Log}\,2}{\alpha^2} \quad ; \quad u = \sigma - \sigma_0 \quad ; \quad x = \sigma_i - \sigma_0 \quad ;$$

$$f(x) = I_a(x) \quad ; \quad F(x) = I_{a\ app}(x)$$

A partir des expression (26) et (27) on peut écrire :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{P}{\pi}\right)^{1/2} e^{-P(x-u)^2} f(u)\, du \qquad (28)$$

f(x) peut s'exprimer en fonction de F(x) par le développement en série suivant :

$$f(x) = F(x) - \frac{F^{II}(x)}{4P} + \frac{F^{IV}(x)}{2!\,(4P)^2} - \frac{F^{VI}(x)}{3!\,(4P)^3} + \ldots \qquad (29)$$

Si nous pouvons décrire F(x) par un polynôme pair (la raie est supposée symétrique par rapport à σ_o) de degré n tel que :

$$F(x) = A + B\,x^2 + \ldots + K\,x^n$$

la $(n+1)^{ème}$ dérivée du terme en x^n de F(x) s'annule et le polynôme déconvolué f(x) s'obtient exactement.

En fait il est très difficile (sinon impossible) d'obtenir un polynôme qui puisse correspondre à l'ensemble du contour de la raie enregistrée. Indépendamment de la très légère dissymétrie observée (l'absorption est un peu plus importante vers les nombres d'onde élevés) et des éventuelles erreurs que l'on peut commettre sur le profil de la raie du fait du bruit de fond, une forme polynomiale en x est très mal adaptée aux aîles de la raie pour lesquelles $F(x) \to 0$ quand $x \to \pm \infty$.

Aussi avons nous adopté une solution empirique qui consiste à déterminer F(x) pour deux parties du profil spectral en utilisant la méthode des moindres carrés, l'optimisation de l'écart quadratique moyen nous permettant de trouver la meilleure solution possible.

La raie schématisée sur la fig. 6 est divisée en trois secteurs.

- Le secteur I situé entre les nombres d'onde σ_1' et σ_1' choisis à une distance de σ_o d'environ 2 à 3 γ_{app}.
- Le secteur II, qui englobe une grande partie du secteur I, situé entre les nombres d'onde σ_2 et σ_3, σ_2' et σ_3' tels que $\sigma_2 - \sigma_o = |\sigma_2' - \sigma_o| \simeq 0{,}5\ \gamma_{app}$ et $\sigma_3 - \sigma_o = |\sigma_3' - \sigma_o| \simeq 3$ à $4\ \gamma_{app}$.
- Le secteur III correspondant aux aîles lointaines de la raie pour lesquelles $\sigma > \sigma_3$ et $\sigma < \sigma_3'$.

Le polynome le mieux adapté à chacune des parties du profil spectral des secteurs I et II est de degré 10.

$$F(x) = A + Bx^2 + Cx^4 + Dx^6 + Ex^8 + Fx^{10}$$

Le polynome f(x) correspondant s'obtient soit par la relation (29) soit àpartir du calcul de l'intégrale (28) dans laquelle f(u) est un polynome pair de degré 10.

$$f(x) = A' + B'x^2 + C'x^4 + D'x^6 + E'x^8 + F'x^{10}$$

avec

$$A' = A - \frac{B}{2P} + \frac{3C}{4P^2} - \frac{15D}{8P^3} + \frac{105E}{16P^4} - \frac{945F}{32P^5}$$

$$B' = B - \frac{3C}{P} + \frac{45D}{4P^2} - \frac{105E}{2P^3} + \frac{4725F}{16P^4}$$

$$C' = C - \frac{15D}{2P} + \frac{105E}{2P^2} - \frac{1575F}{4P^3}$$

$$D' = D - \frac{14E}{P} + \frac{315F}{P^2}$$

$$E' = E - \frac{45F}{2P}$$

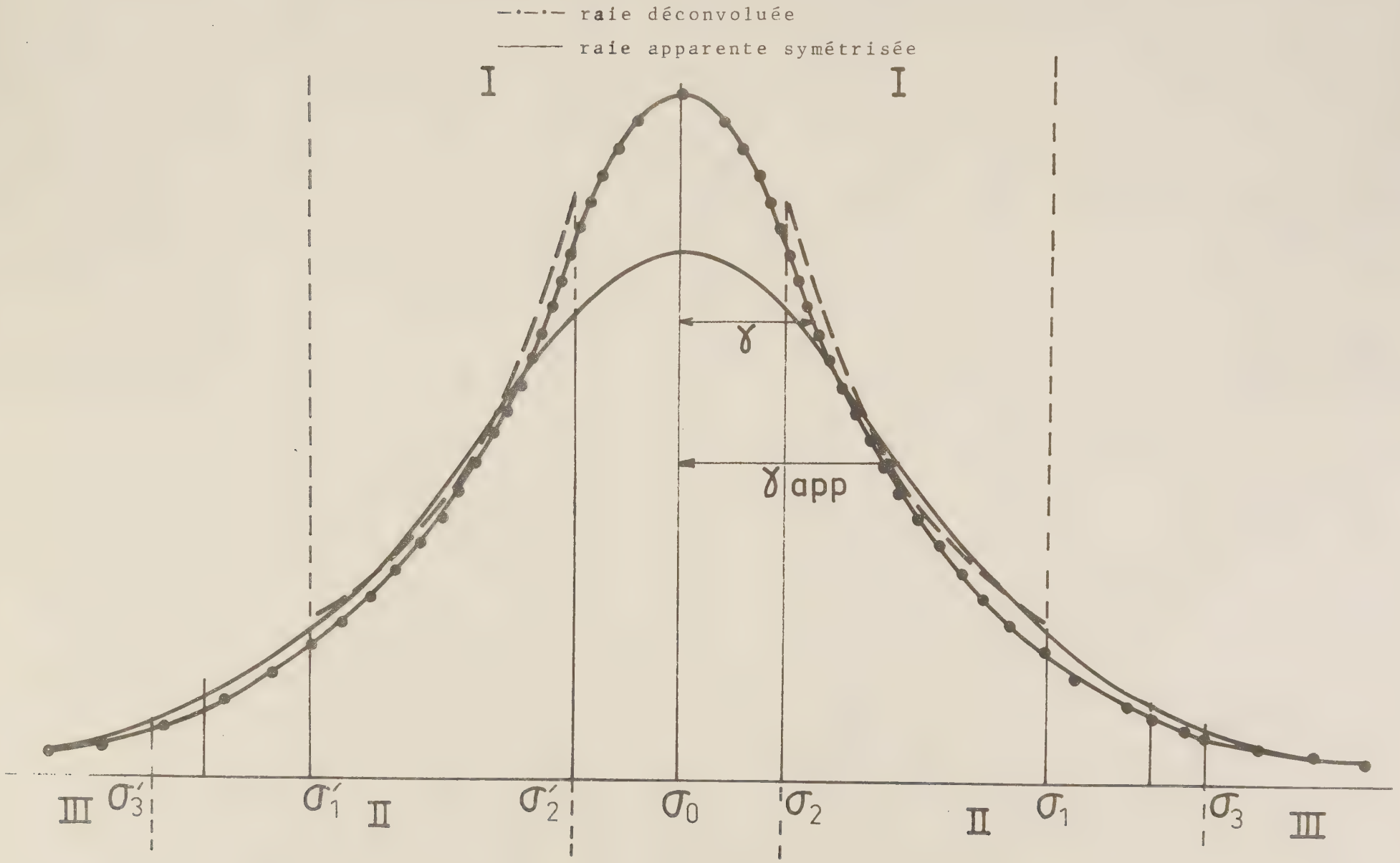
$$F' = F$$

Dans le secteur III, la ligne de base étant prise le plus loin possible du centre de la raie, les aîles se confondent dans le bruit de fond. Il est donc nécessaire de faire une hypothèse de forme analytique des ailes. Nous avons donc considéré le coefficient d'absorption $K(\sigma)$ relatif au secteur II et nous l'avons prolongé selon une fonction du type :

$$y = \frac{\delta}{x^2 \pm \beta^2}$$

dans laquelle les coefficients δ et β sont déterminés par deux points de la courbe $K(\sigma)$.

Figure 6


raie déconvoluée
raie apparente symétrisée
I
I
γ
γ app
III
σ'3
σ'1
II
σ'2
σ0
σ2
II
σ1
σ3
III

L'un des points de coordonnées (x_3, y_3) correspond au nombre d'onde σ_3 l'autre de coordonnées (x_1, y_1) a été choisi tel que $x_1 = \frac{3}{4} x_3$

Deux cas sont à envisager :

1°) $x_1^2 y_1 - x_3^2 y_3 = 0$, la fonction s'écrit $y = \frac{\delta}{x^2 - \beta^2}$ avec :

$$\beta = \left(\frac{x_1^2 y_1 - x_3^2 y_3}{y_1 - y_3} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{y_1 y_3 (x_3^2 - x_1^2)}{y_1 - y_3}$$

L'intensité relative au secteur III peut être facilement calculée :

$$S_{III} = 2 \int_{x_3}^{\infty} \frac{\delta}{x^2 - \beta^2} dx = \frac{\delta}{\beta} \operatorname{Log} \left(\left| \frac{x_3 + \beta}{x_3 - \beta} \right| \right) \qquad (30)$$

2°) $x_1^2 y_1 - x_3^2 y_3 \neq 0$ alors $y = \frac{\delta}{x^2 + \beta^2}$ avec

$$\beta = \left(\frac{x_3^2 y_3 - x_1^2 y_1}{y_1 - y_2} \right)^{1/2}$$

et

$$\delta = \frac{y_1 y_3 (x_3^2 - x_1^2)}{y_1 - y_3}$$

L'intensité relative au secteur III a pour expression :

$$S_{III} = 2\int_{x_3}^{\infty} \frac{\delta}{x^2+\beta^2}\,dx = 2\,\frac{\delta}{\beta}\,\mathrm{Arctg}\,\frac{\beta}{x_3} \qquad (31)$$

Remarquons que pour $x_3 \gg \beta$ les deux aires ont la même limite : $2\,\frac{\delta}{x_3}$

Considérons une raie d'absorption s'étalant sur une vingtaine de cm entre σ_3' et σ_3 ; le système d'interférences du Perot - Fabry nous permet d'obtenir la correspondance entre les nombres d'onde et les cm d'enregistrement. $I_{a\ app}$ est mesuré à intervalles réguliers de 5 mm, l'ensemble des données est ensuite traitée par ordinateur. Les différentes étapes du calcul sont les suivantes :

1) Recherche des coefficients du développement de F(x) par la méthode des moindres carrés dans la courbe I (relative au secteur I) et dans la courbe II (relative au secteur II). Cette opération consiste à symétriser la raie et à déterminer les coefficients A_I, B_I, ... F_I de la courbe I et A_{II}, B_{II}, ... F_{II} de la courbe II.

2) Détermination des coefficients A_I', ... F_I' et A_{II}', ... F_{II}' de la raie déconvoluée. Remarquons qu'en raison de l'importante partie commune aux courbes I et II, les deux parties de la courbe f(x) se superposent sensiblement au voisinage du point d'intersection.

3) Profil du coefficient d'absorption $K(x) = -\frac{1}{L} \text{Log}\,(1 - A(x))$ dans les secteurs I et II et calcul des coefficients δ et β de la courbe III.

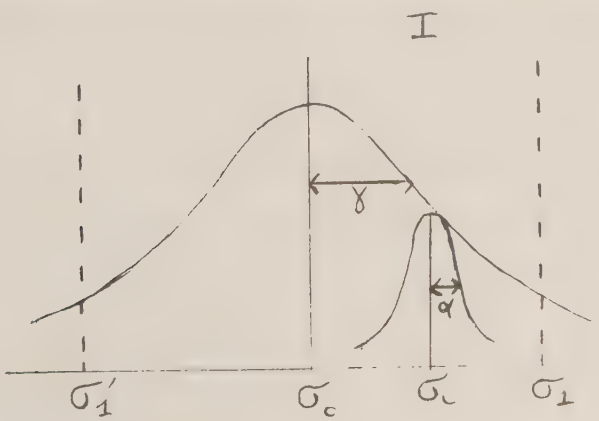
4) Détermination de la largeur à mi-hauteur de la raie (c'est à dire de K(x))

5) Evaluation de l'intensité de la raie par intégration numérique du coefficient d'absorption entre les nombres d'onde σ_3' et σ_3. L'intensité relative au secteur III de la raie est calculée par une des expressions (30) ou (31)

Validité de la méthode

La validité de la méthode de déconvolution a été discutée dans le cas général par JONES et MISELL [31]. Dans notre cas particulier, la difficulté essentielle vient du fait que la raie ne peut pas être entièrement décrite par un seul polynome en x. L'intégrale (26) entre les bornes $(-\infty, \infty)$ limitée en fait à chaque secteur I et II est donc une approximation d'autant meilleure que la largeur 2α de la fonction d'appareil est plus faible.

Un raisonnement très simple peut nous donner une idée de la limite de la validité de notre procédé.



Considérons au centre de la partie droite du secteur I de la raie déconvoluée la fonction d'appareil $\mathcal{A}(\sigma - \sigma_i)$ où $\sigma_i = \frac{\sigma_1 + \sigma_o}{2}$

En raison de la forme gaussienne de cette fonction d'appareil le produit $\mathcal{A}(\sigma - \sigma_i) . I_o(\sigma \ \sigma_o)$ figurant dans l'intégrale (20) devient négligeable lorsque $\sigma - \sigma_i > 2\alpha$. On peut estimer globalement que $\sigma_1 - \sigma_i \simeq \frac{3}{2}\gamma$ et ainsi la condition de validité s'écrit :

$\sigma_1 - \sigma_i \geq 2\alpha$ c'est-à-dire $\gamma \geq \frac{4}{3}\alpha$

Expérimentalement nous avons vérifié sur des raies dont nous connaissions la largeur effective que cette méthode donne des résultats satisfaisants lorsque la largeur de la raie est au moins égale à la largeur de la fonction d'appareil : $\gamma \geq \alpha$

Cette méthode a été essentiellement appliquée aux raies de la bande 0→3 de CO comprimé à 2, 3, 4,10 et 4,75 atm. Dans les conditions d'enregistrement (cuve d'absorption de 1m de longueur) l'intensité de la bande est assez faible. Les raies élargies par pression et de faible absorbance peuvent être particulièrement bien décrites par une forme polynomiale. De plus la condition de validité est toujours vérifiée puisque dans le cas le plus défavorable $\gamma/\alpha = 1,6$

Quant aux intensités, elles diffèrent très peu de celles mesurées directement par intégration numérique de $K_{app}(\sigma)$, conformément aux courbes de correction d'Izatt.

Les erreurs expérimentales proviennent de facteurs indépendants de la méthode utilisée tels que l'indétermination de la ligne de base (ligne d'absorption nulle), l'appréciation délicate du contour exact de la raie etc...

IV Méthode expérimentale de mesure des largeurs

La méthode précédente nécessite de mesurer les élongations $I_{a\ app}(\sigma)$ tous les 5 mm sur un enregistrement d'une raie, donc un travail long et fastidieux qui d'ailleurs pourrait être effectué automatiquement par un voltmètre digital. Ce travail est de toute façon indispensable pour déterminer les intensités (sauf si on admet que les raies ont rigoureusement une forme de Lorentz).

Dans la bande 0→2 de CO perturbé nous nous sommes préoccupés uniquement de la largeur des raies. Aussi nous avons mis au point une méthode de correction de fonction d'appareil très rapide à appliquer à partir de la mesure directe des largeurs apparentes. Cette méthode purement expérimentale présente l'avantage de ne pas être fondée sur une forme de raie et de fonction d'appareil.

Les corrections de distorsions instrumentales ont été établies en étudiant des raies de CO pur à différentes pressions : 1, 2, 3, 4 et 5 atm. L'étude a porté essentiellement sur les raies de la branche P dont les aîles ne se recouvrent pas aux pressions élevées de CO. Rappelons que dans le domaine spectral de la transition 0→2 (centrée à 2,3 μ) le réseau fonctionne dans le ^{1er} ordre au voisinage de son angle de miroîtement. La fonction d'appareil a une

largeur 2α d'environ 0,080 cm^{-1}. L'oxyde de carbone a été étudié à l'aide de deux cuves de faible épaisseur (2,4 et 4,2 cm).

Nous avons mesuré directement sur l'enregistrement la largeur apparente

- à une distance de la ligne de transmission nulle égale à $\sqrt{I_o I_{t\ app}(\sigma_o)}$ - et l'absorbance $A(\sigma_o)$ de chaque raie. On a admis :

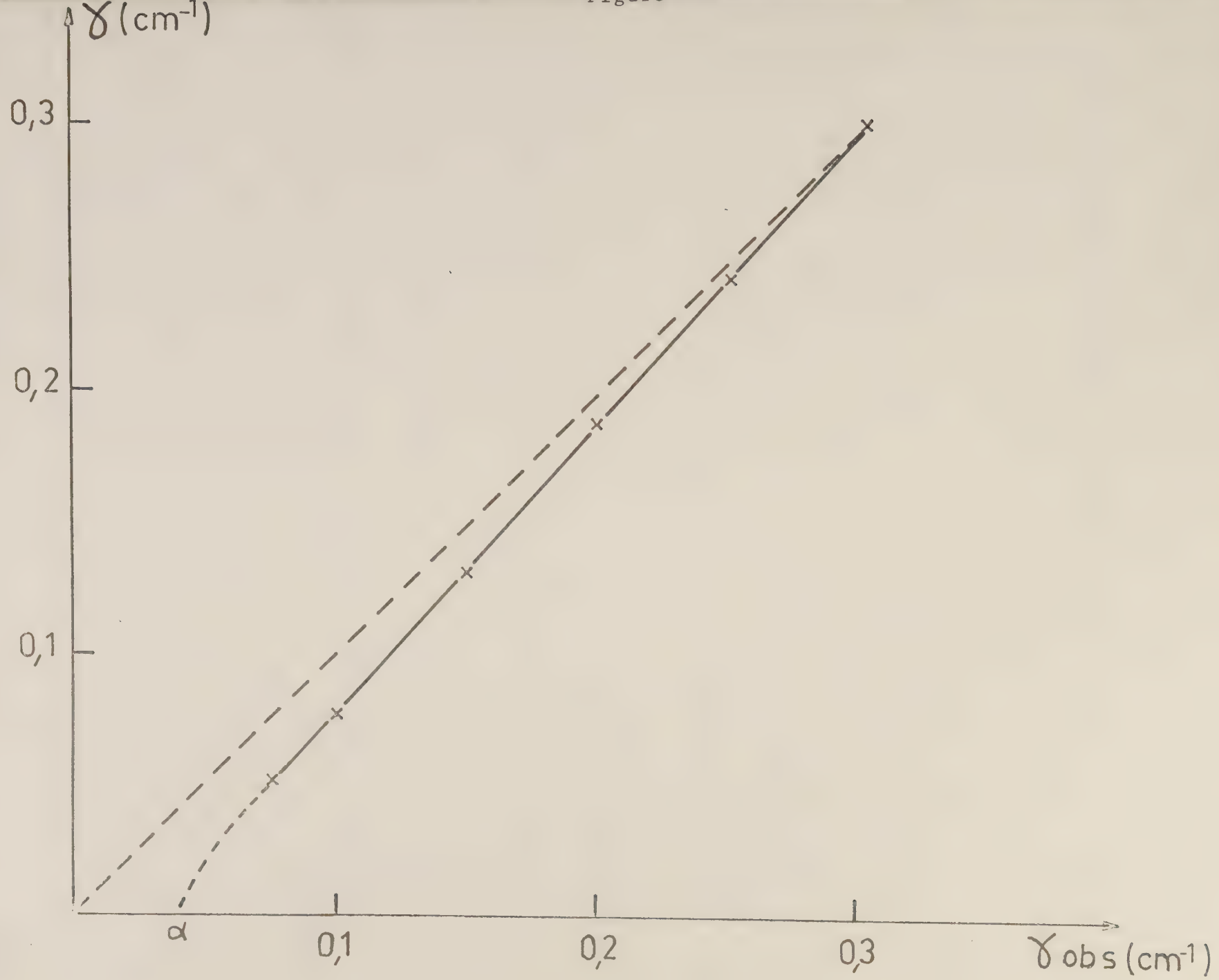
1) La linéarité des largeurs effectives avec la pression.
2) Que les distorsions instrumentales sont négligeables pour l'ensemble des mesures faites à 5 atm, le rapport γ_{app}/α étant compris entre 7 et 11.

Dans ces conditions les courbes de correction peuvent s'établir en portant sur une même figure l'ensemble des valeurs de γ_{app} en fonction des valeurs des largeurs effectives correspondantes, déduites des mesures faites à 5 atm. Nous constatons que l'ensemble des points se situe sur une courbe moyenne qui est confondue avec la bissectrice des axes ($\gamma = \gamma_{app}$) dès que le rapport γ_{app}/α est supérieur à 7. (Fig. 7). Ceci justifie à postériori la seconde supposition puisqu'on observe une linéarité entre les largeurs de raies relatives à 4 atm pour lesquelles $\gamma_{app}/\alpha > 7$ et les largeurs relatives à 5 atm :

$$\gamma_{app}\ (4\ atm) = \frac{4}{5}\gamma_{app}\ (5\ atm).$$

Il apparait en outre que les corrections ne dépendent pratiquement pas de $A(\sigma_o)$. On pourrait à la rigueur obtenir un réseau de trois courbes $\gamma = f(\gamma_{app}, A(\sigma_o))$ très proches les unes des autres (l'échelle de la fig. 7 ne permet pas de les distinguer)

Figure 7



et confondues à leurs extrémités ; la courbe centrale que nous avons représentée correspond à $A(\sigma_o)$ compris entre 20 et 60%.

Pour les mesures faites à 5 atm, l'enregistrement est supposé représenter le contour réel des raies. Si on admet que $A(\sigma_o)$ ne dépend pas de la pression et que S est proportionnel à cette pression, il est donc possible de déterminer aussi les corrections sur $A(\sigma_o)$ et S. On peut facilement justifier dans le cas d'une forme de Lorentz que $A(\sigma_o)$ ne dépend pas de la pression en considérant la relation $S\frac{1}{\gamma} = -\pi \gamma \text{Log}\,(1-A(\sigma_o))$ dans laquelle on suppose que S et γ varient de la même façon avec la pression.

Validité de la méthode

Nos corrections expérimentales sont un peu plus importantes que celles données par Izatt pour $\gamma/\alpha \geq 5$. Cependant leur dépendance très faible avec $A(\sigma_o)$ a été effectivement obtenue par Izatt (fig. 5).

La comparaison avec les résultats fournis par d'autres auteurs peut donner une indication de la validité de la méthode. Les largeurs de raies de la bande $0\rightarrow2$ de CO avaient été mesurées par HUNT, TOTH et PLYLER [32] à l'aide d'un spectromètre très résolutif ($2\alpha = 0{,}045\ cm^{-1}$) et par une méthode très différente de la nôtre. Nous constatons que nos valeurs rapportées à 1 atm sont en accord très satisfaisant avec les résultats de ces auteurs.

V Conclusion sur les trois méthodes utilisées

Dans la méthode d'Izatt on suppose que les raies d'absorption ont un profil spectral de Lorentz et que la fonction d'appareil est gaussienne. Dans la méthode de déconvolution on ne considère plus qu'une fonction d'appareil de Gauss . La méthode expérimentale est indépendante du profil spectral des raies et de la forme de la fonction d'appareil ; cependant pour élaborer les courbes de correction de cette dernière méthode, il est nécessaire de disposer d' une cuve "haute pression" et d'utiliser un gaz absorbant dont les raies soient bien isolées et leur largeur de préférence connue.

Etant donné la pression élevée des perturbateurs utilisés, les corrections de fonction d'appareil ont toujours été faibles - de l'ordre de 10% - et n'on jamais dépassé 20%. Dans ces conditions les trois méthodes sont équivalentes. Néanmoins pour des corrections importantes la méthode expérimentale est certainement supérieure aux deux autres car elle ne dépend d'aucune autre hypothèse que celle de la linéarité des largeurs avec la pression et elle est de plus spécifique du spectromètre utilisé.

En conclusion les corrections de fonction d'appareil ont été minimisées le plus possible car nous pensons que les résultats qui peuvent être obtenus directement sont infiniment supérieurs à ceux qu'on pourrait déterminer indirectement par une méthode de correction, aussi élaborée soit-elle.

VI Méthodes de mesure des déplacements

Les déplacements des raies de CO dûs aux perturbateurs étudiés sont extrêmement faibles (de l'ordre de quelques mK/atm). Pour les mesurer, nous avons admis, ainsi que le prévoit la théorie, leur proportionnalité avec la pression et nous nous sommes placés comme pour l'étude des largeurs de raies dans des conditions expérimentales favorables en utilisant les perturbateurs sous des pressions de plusieurs atmosphères. Les mesures ont porté essentiellement sur les raies de la bande 0→2 de CO pur comprimé et perturbé ainsi que sur les raies de la bande 0→3 de CO pur comprimé.

La 1er méthode a consisté à étalonner l'ensemble des raies d'absorption par rapport à des raies d'émission de Hg^{198} situées dans le domaine spectral du visible et transmises dans des ordres supérieurs du réseau. Ces raies d'émission observées à 4331,8560 cm^{-1}, 4117,5498 cm^{-1} (transition 0→2) 6176,3248 cm^{-1} et 6822,5402 cm^{-1} (transition 0→3) nous avaient déjà permis d'étalonner les raies de CO pur sous pression relativement faible (6 cm de mercure pour la bande 0→2 et 1 atm pour la bande 0→3).
En comparant les nombres d'onde des raies de CO perturbé aux nombres d'onde des raies de CO pur non perturbé (ou faiblement perturbé pour la bande 0→3) nous avons alors constaté un déplacement très faible : $\Delta\sigma(cm^{-1}) = \sigma_{CO\text{ - pert}} - \sigma_{CO}$ généralement négatif.

Outre cette méthode comparative, nous avons dans certains cas - raies de la bande 0→2 de CO autoperturbé et perturbé par les gaz rares - tenté d'atteindre directement les déplacements par une

deuxième méthode beaucoup plus originale. Elle consiste à introduire à l'intérieur du spectromètre qui fonctionne habituellement sous vide une faible quantité de CO (P = 1 torr pour un parcours optique de 7 m). Un seul enregistrement a été effectué pour chaque perturbateur. Les spectres sont alors constitués de raies fortement élargies ; au sommet de chacune d'elles est située une petite raie qui correspond au gaz introduit dans le spectromètre. Ainsi les déplacements de l'ordre de quelques mm peuvent être mesurés directement sur l'enregistrement.

Cette méthode différentielle a donné des résultats plus cohérents que la précédente car les erreurs systématiques dûes aux étalonnages successifs ont été éliminées. Ces résultats ne sont cependant pas nécessairement plus précis que la moyenne des résultats de la première méthode en raison de l'appréciation délicate du contour exact des raies superposées.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Notre travail a débuté par la détermination expérimentale de largeurs et d'intensités dans la bande 0→3 de CO autoperturbé. Il s'est poursuivi par des mesures de l'élargissement des raies dans les bandes fondamentales et 0→3 de CO perturbé par l'azote et l'argon. Ces mesures avaient essentiellement pour but de mettre en évidence un éventuel effet vibrationnel sur les largeurs. Enfin on a effectué une série de mesures systèmatiques des largeurs et des déplacements dans la bande 0→2 de CO d'une part pur comprimé et d'autre part perturbé par de nombreux gaz étrangers - gaz rares et molécules linéaires (N_2, O_2, H_2, HCl, NO et CO_2).

Nous allons rappeler succinctement les conditions expérimentales dans lesquelles ces manipulations ont été réalisées puis nos résultats seront dans chaque cas discutés et éventuellement comparés aux résultats obtenus par d'autres auteurs.

I Conditions expérimentales

1 Transition 0→3

Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre du type

Czerny - Turner que nous avons décrit au chapitre I. La largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil était de 0,14 cm^{-1}. Le réseau devait être utilisé vers 1,6 μ dans le 1er ordre spectral. Afin d'éviter la superposition des ordres supérieurs nous avons interposé sur le parcours des rayons lumineux un filtre constitué d'un verre au manganal coupant le rayonnement visible jusqu'à 1 μ.

La cuve en acier inoxydable utilisée avait 1m de parcours absorbant et pouvait supporter des pressions supérieures à 10 atm. L'oxyde de carbone pur a été étudié sous des pressions de 2, 3, 4,10 et 4,75 atm; les mélanges gazeux CO - Ar et CO - N_2 étaient composés de 2 atm de CO et 2 et 4 atm des perturbateurs.

Les intensités (de CO pur) et les largeurs de raies ont été déterminées par application de la méthode de déconvolution décrite au chapitre IV.

2 Bande fondamentale

Dans le domaine spectral de la bande fondamentale de CO centrée à 4,7 μ nous disposions au laboratoire d'un spectromètre SISAM de très haute résolvance. Ce spectromètre ainsi que le dispositif d'étalonnage en longueur d'onde qui l'accompagne ont été décrits par R. FARRENQ et Coll [33]. Signalons seulement que cet appareil est muni d'un étalon Pérot - Fabry permettant d'obtenir des repères équidistants en nombres d'onde ainsi que d'un prémonochromateur permettant d'isoler l'ordre d'utilisation des

réseaux. La largeur de la fonction d'appareil dans le domaine considéré était d'environ 25 mK. La pression des perturbateurs N_2 et Ar était relativement peu élevée : elle variait entre 80 et 90 cm de mercure. En raison de l'intensité très importante des raies de la bande fondamentale, la pression de CO était très faible (de l'ordre de 1 à 5 mm de mercure). La cuve d'absorption avait 5 cm d'épaisseur et était équipée de fenêtres en fluorine.

Les largeurs de raies ont été déterminées en utilisant les courbes de correction d'Izatt relatives à γ (fig. 5). Rappelons que ces corrections ont été établies pour une fonction d'appareil de forme Gaussienne. L'approximation qui consiste à assimiler la fonction d'appareil du SISAM à une fonction de Gauss nous semble justifiée dans la mesure où nous avons procédé à de faibles corrections toujours inférieures à 12%.

3 Transition $0 \rightarrow 2$

Le spectromètre Czerny - Turner a été de nouveau utilisé pour enregistrer les raies de la bande $0 \rightarrow 2$ dans des conditions beaucoup plus favorables que celles de la bande $0 \rightarrow 3$. La largeur de la fonction d'appareil n'était plus que de 80 mK car le réseau était utilisé dans le 1er ordre au voisinage de son angle de miroitement (correspondant à $2,3 \mu$).

Pour éliminer la superposition des ordres supérieurs un filtre au germanium traité devait en principe nous donner entière satisfaction puisqu'il était prévu pour couper tout le rayonnement

jusqu'à 1,8μ et en transmettre 80% dans le domaine d'utilisation. En fait en enregistrant des raies de CO dans des conditions expérimentales telles (parcours optique de 1 m et pression de 1 atm) qu'elles absorbaient en leur centre 100% de l'énergie incidente, on a pu mettre en évidence que le filtre transmettait une énergie parasite d'environ 1,5% dont il était facile de tenir compte pour nos mesures.

La bande $0 \rightarrow 2$ de CO pur a été étudiée à l'aide de deux cuves de faible épaisseur (2,4 et 4,2 cm) dans lesquelles la pression du gaz était de 1, 2, 3, 4 et 5 atm.

La cuve d'absorption utilisée pour les mélanges gazeux avait 1 m de parcours optique. La pression partielle de CO dans les mélanges était de 6 ou de 12 cm de mercure (pour l'étude des raies de faible intensité c'est-à-dire de nombre quantique $|m| \leq 3$ et $|m| \geq 15$). La pression des perturbateurs variait de 3 à 6 atm pour les gaz rares lourds (Ar, Kr, Xe) , de 4 à 8 atm pour les gaz rares légers (He,Ne), de 3 à 4,5 atm pour N_2 et H_2, de 4 à 5 atm pour O_2, de 2,5 à 3,5 atm pour HCl, CO_2 et NO.

Les largeurs mesurées directement sur l'enregistrement ont été corrigées à l'aide des courbes $\gamma = f\ (\gamma_{app}, A(\sigma_o))$ (fig.7 chapitre IV) établies à partir des largeurs apparentes des raies de CO pur sous différentes pressions.

II Intensité des raies de la bande 0→3 de CO pur

La proportionnalité des intensités de raies avec la pression du gaz a été vérifiée entre 2 et 4,75 atm. Pour chaque raie, on peut définir l'intensité S_o rapportée à 1 atm de CO et 1 cm de parcours telle que :

$S_o(m) = S(m) / P_{co}$

Les valeurs moyennes de $S_o(m)$ que nous avons représentées sur la figure 8 sont regroupées dans le tableau 7. Nous pouvons constater que dans les branches P et R, les raies les plus intenses sont la raie P_7 (m = 7) et la raie R_7 (m = 8) correspondant au niveau initial J = 7 conformément à la loi de Boltzmann relative à la population des niveaux.

En raison de l'intensité généralement faible des raies enregistrées, l'imprécision des mesures est importante. La contribution des ailes de la raie est grande et une variation de 1% de la ligne de base peut entraîner une erreur relative de 8% sur la mesure de l'intensité.

Rappelons enfin qu'on a utilisé une méthode de déconvolution qui ne suppose pas, à priori, une forme analytique du profil spectral des raies. Si on admettait, à l'instar de nombreux auteurs, que les raies ont rigoureusement la forme de Lorentz, les intensités pourraient être déterminées beaucoup plus simplement par la relation :

$$S = -\frac{\pi}{L} \ln(1 - A(\sigma))$$

Figure 8

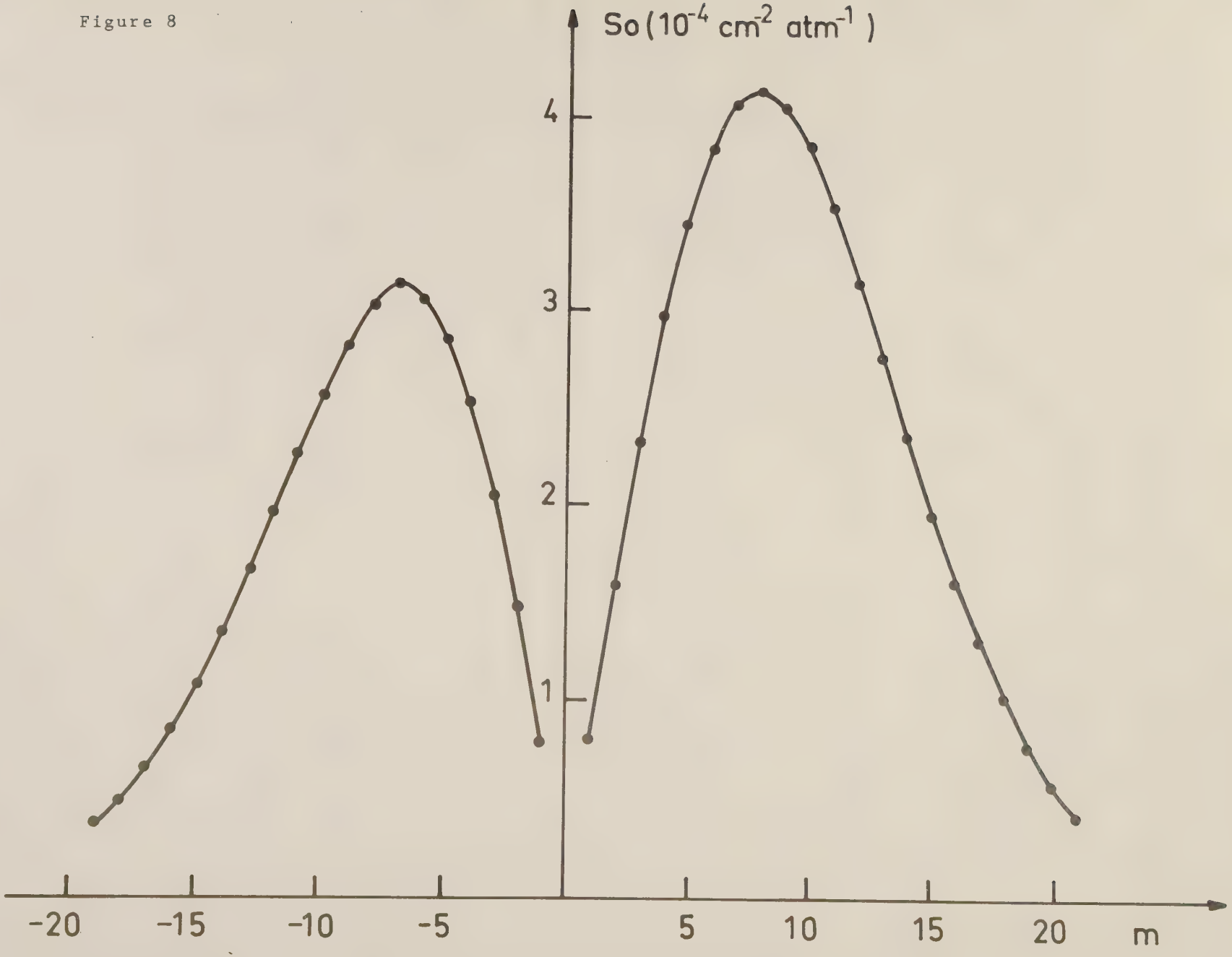


TABLEAU 7

Intensité des raies de la bande 0 → 3 de CO exprimée en 10^{-4} cm^{-2} atm^{-1}

|m|	Branche P	Branche R
1	0,77	0,80
2	1,47	1,59
3	2,04	2,32
4	2,52	2,97
5	2,85	3,45
6	3,05	3,84
7	3,11	4,07
8	3,02	4,15
9	2,81	4,06
10	2,55	3,85
11	2,25	3,53
12	1,94	3,15
13	1,65	2,76
14	1,34	2,36
15	1,07	1,96
16	0,84	1,61
17	0,65	1,30
18	0,49	1,01
19	0,37	0,77
20	-	0,58
21	-	0,42

On obtiendrait alors des valeurs supérieures (d'environ 10%) à celles données dans le tableau 7.

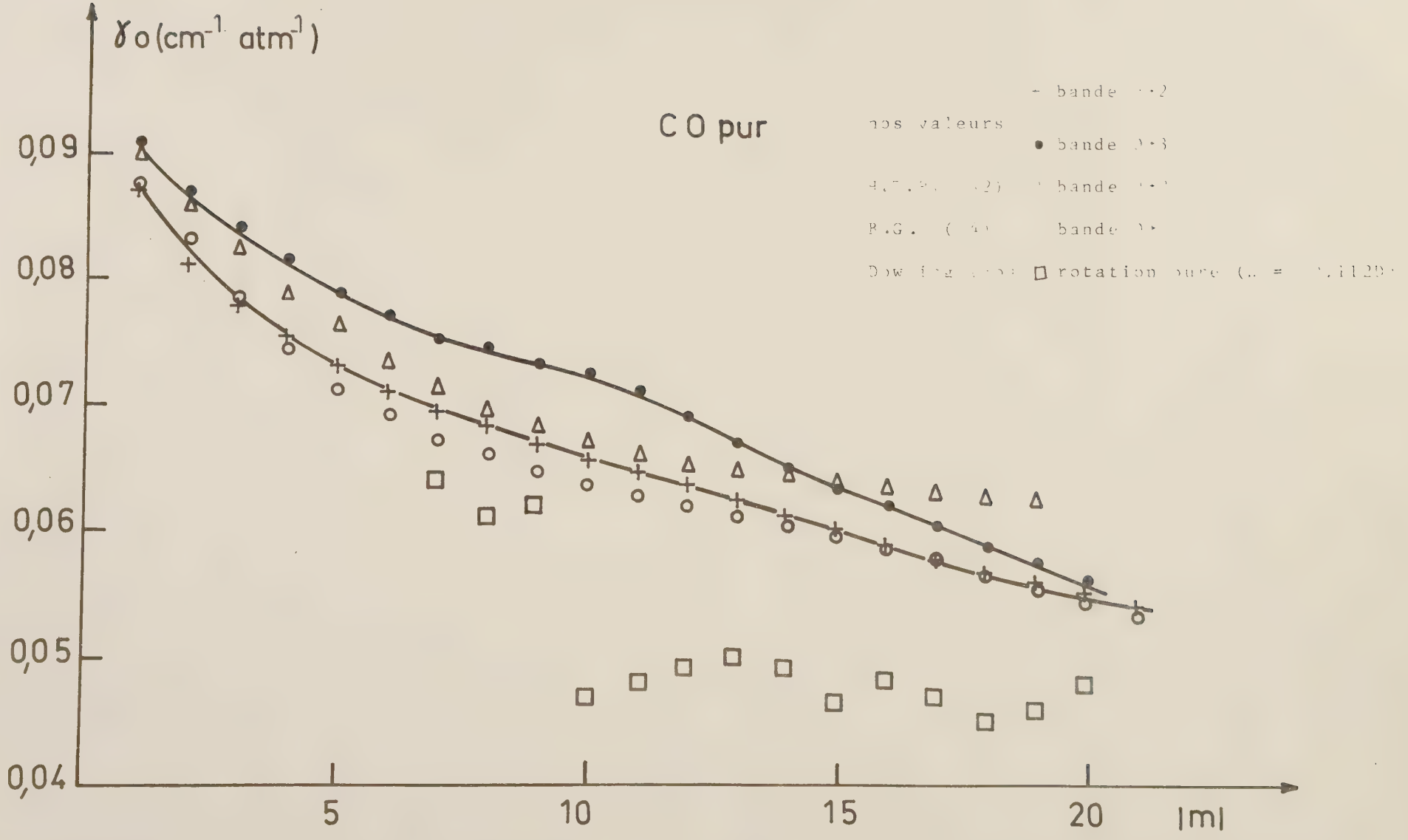
III Largeur des raies des bandes 0→2 et 0→3 de CO pur

La proportionnalité des largeurs avec la pression a été vérifiée sur la bande 0→3 et constitue le fondement même de la méthode de mesure (décrite au chapitre IV) appliquée aux raies de la transition 0→2. De même que pour les intensités, on peut définir une demi-largeur γ_o rapportée à 1 atm de CO telle que :

$$\gamma_o = \gamma / P_{atm}$$

Ainsi que le prévoit la théorie, nous n'avons pas observé de différences notables entre les largeurs de raies de même valeur de |m| dans les branches P et R. On a donc considéré la valeur moyenne de γ_o entre les raies de même |m|. Etant donné le grand nombre de mesures effectuées dans chaque bande, ces valeurs (tableau 8) s'écartent très peu des deux courbes moyennes représentées sur la figure 9. Nous estimons que l'erreur relative sur ces largeurs est généralement inférieure ou au maximum égale à 5% pour la bande 0→2 et de l'ordre de 5% pour la bande 0→3. Entre nos deux séries de valeurs nous pouvons constater des écarts qui peuvent atteindre 7%. Cependant si l'on considère la

Figure 9


γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
CO pur
nos valeurs
bande
bande
bande
bande
rotation pure
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
5
10
15
20
lml

précision des mesures, ces écarts ne doivent pas être très significatifs.

Les valeurs de HUNT, TOTH et PLYLER [32] relatives à la bande 0→2 (fig. 9 et tableau 8) concordent avec les nôtres à mieux que 3% près ; celles de BURCH et GRYVNAK [34] relatives à la bande 0→3 concordent à mieux que 6% près. Rappelons que Hunt et Coll. disposaient d'un spectromètre de très haute résolvance (2α = 0,045 cm^{-1}) et leurs résultats sont donnés avec une précision de $\pm$ 3%. La coïncidence entre nos valeurs et celles de ces auteurs pour la même transition 0→2 est donc une preuve de la validité de notre méthode expérimentale de mesure des largeurs.

Il est intéressant de constater que récemment DOWLING [35] a obtenu en rotation pure pour l'ensemble des transitions J = 6 - 7 à J = 19 - 20 des valeurs (représentées sur la fig. 9) inférieures à celles données dans le tableau 8. Cependant ces résultats sont fonction de la valeur du moment dipolaire de CO adoptée et supposent une forme Lorentzienne des raies. Nous estimons donc qu'ils ne sont pas suffisamment précis pour corroborer l'ensemble des résultats obtenus ($\gamma_{0\to3} > \gamma_{0\to2}$) qui pourrait nous permettre de conclure à un effet vibrationnel sur ces largeurs.

TABLEAU 8

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 2 et 0 → 3 de CO exprimée en mK/atm.

	BANDE 0 → 2		BANDE 0 → 3	
|m|	nos valeurs	H.T.P. |32|	nos valeurs	B.G. |34|
1	87	87,7	91	90
2	81,3	83,1	87	86,1
3	78	78,5	84	82,3
4	75,3	74,5	81,5	79
5	73,1	71,3	79	76,2
6	71,1	69,2	77	73,7
7	69,5	67,3	75,5	71,6
8	68,2	66	74,5	69,8
9	67	64,8	73,5	68,4
10	65,8	63,8	72,5	67,2
11	64,8	62,8	71	66,2
12	63,6	62	69	65,3
13	62,4	61,2	67	64,8
14	61,1	60,4	65	64,4
15	59,9	59,5	63,5	63,9
16	58,7	58,6	62	63,5
17	57,7	57,7	60,5	63,2
18	56,8	56,6	59	62,9
19	55,9	55,6	57,5	62,7
20	55	54,5	56	-
21	54,3	53,5	-	-

IV Largeur des raies de CO perturbé par les gaz rares et par les molécules CO_2, NO, HCl, O_2, H_2 et N_2

Les mesures concernent essentiellement les raies de la bande 0→2. Cependant dans le cas des perturbateurs argon et azote nous avons également effectué des mesures dans les bandes fondamentale et deuxième harmonique.

Les demi-largeurs γ_o (CO - pert) rapportées à 1 atm du gaz perturbateur ont été déterminées en fonction de |m| en appliquant la relation : $\gamma_o (CO\text{-}pert) = (\gamma_{total} - \gamma_{CO}) / P_{pert}$

où γ_{total} relatif à la somme des intéractions CO - CO et CO-pert représente la demi-largeur mesurée directement sur l'enregistrement dans le cas des transitions 0→1 et 0→2 et éventuellement corrigée des distorsions instrumentales ; γ_{CO} représente la demi-largeur déterminée par la relation :

$$\gamma_{CO} = \gamma_o (CO) \times P_{CO}$$

γ_o étant la demi-largeur relative à 1 atm de CO pur et P_{CO} la pression partielle de CO dans les mélanges.

γ_{CO}, négligeable dans le cas de la bande fondamentale (P_{CO} variant de 1 à 5 mm de mercure) a une valeur très importante dans le cas de la bande 0→3 (P_{CO} = 2 atm) en raison de l'intensité très faible des raies de cette bande. Cette importante valeur de CO est certainement une source d'erreurs supplémentaires entachant les mesures de largeurs dans la bande 0→3.

Nous estimons que l'erreur relative sur la largeur des raies des bandes 0→1 et 0→2 est inférieure ou au maximum égale à 5%, tandis qu'elle peut atteindre 10% dans le cas de la bande 0→3.

Nous allons considérer d'une part les perturbateurs constitués par des atomes de gaz rares et d'autre part les perturbateurs constitués de molécules linéaires.

a) Gaz rares

Les seules valeurs expérimentales récentes relatives à l'ensemble des gaz rares sont celles de DRAEGERT et WILLIAMS [36] concernant la bande fondamentale. Ces auteurs disposaient d'un appareil commercial peu résolutif (la largeur de la fonction d'appareil étant de 1,3 cm^{-1}) mais ont néanmoins obtenu des résultats relativement précis grâce à une méthode de comparaison entre les largeurs de raies de CO pur déterminées avec précision par HUNT et Coll [32] et celles de CO perturbé.

Parmi les auteurs les plus couramment cités, RANK et Coll [37] ont effectué des mesures sur CO perturbé par l'argon, l'hélium (bandes 0→1 et 0→2) et le xénon (bande 0→2) à l'aide d'un spectromètre aussi résolutif que le nôtre mais dans des conditions de travail apparemment défavorables, la pression du gaz perturbateur étant inférieure ou égale à 1 atm.

Nos résultats seront essentiellement comparés à ceux obtenus par les auteurs que nous venons de citer.

1) CO - Ar

A la précision de nos mesures, les valeurs obtenues pour les bandes 0→1, 0→2 et 0→3 sont en excellent accord.
Sur la figure 10 nous avons également représenté les valeurs de DRAEGERT et WILLIAMS [36] relatives à la bande fondamen-

Figure 10

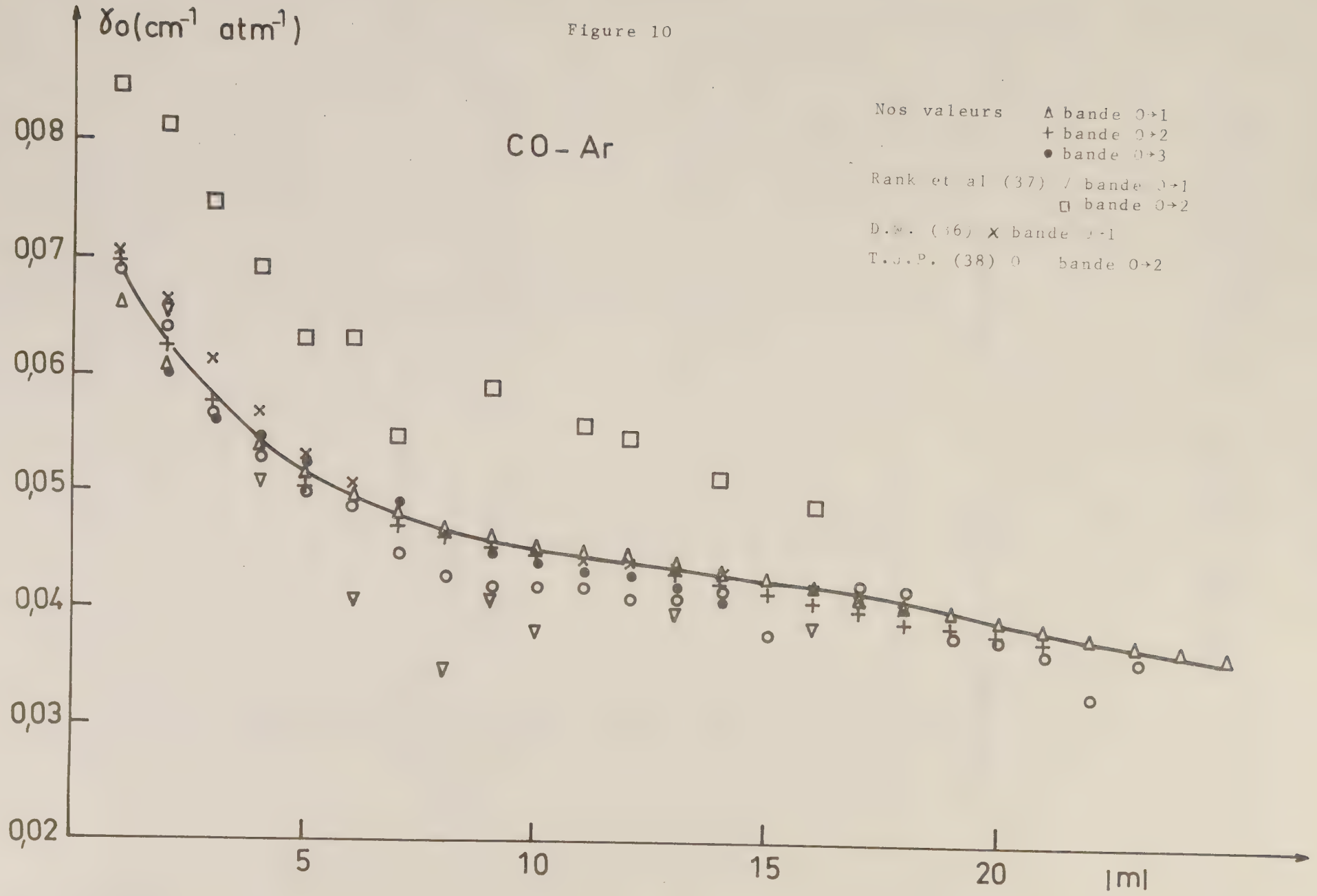

$\gamma_o(cm^{-1}\ atm^{-1})$
CO - Ar
Nos valeurs
Δ bande 0→1
+ bande 0→2
• bande 0→3
Rank et al (37) / bande 0→1
□ bande 0→2
D.W. (36) × bande 0→1
T.J.P. (38) ○ bande 0→2
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
5
10
15
20
|m|

TABLEAU 9

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par l'argon (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1		BANDE 0 → 2	
|m|	nos valeurs	D.W.|36|	nos valeurs	T.J.P.|38|
1	66	70,4	69,9	69
2	60,8	66,5	62,5	64
3	57,3	61,4	57,8	57
4	54,1	56,9	53,7	53
5	51,9	53,4	50,6	50
6	49,7	50,8	48,8	49
7	48,3	48,5	47,5	45
8	47,2	47,2	46,4	43
9	46,4	46,3	45,7	42
10	45,6	45,6	45,1	42
11	45	44,6	44,6	42
12	44,6	44,4	44,1	41
13	44,2	43,8	43,5	41
14	43,6	43,5	42,8	42
15	43	43,1	41,9	38
16	42,4	42,3	41	42
17	41,7	41,4	40,3	42
18	40,9	40,7	39,5	42
19	40,2	40	38,8	38
20	39,5		38.2	38
21	38,8		37,8	37
22	38,2			
23	37,7			
24	37,2			
25	36,6			

tale, celles de RANK et Coll. [37] relatives aux bandes 0→1 et 0→2 et celles de THIBAULT et Coll [38] relatives à la bande 0→2.

Il apparaît que si la majorité des valeurs peuvent être regroupées autour d'une courbe moyenne, celles de Rank relatives à la bande 0→2 s'en écartent notablement. De plus la dispersion des points est telle qu'il est permis de douter de la validité de ces résultats.

En considérant les données expérimentales qui nous semblent être les plus précises (tableau 9) nous pensons qu'un éventuel effet vibrationnel sur les élargissements - c'est- à- dire une dépendance des élargissements par rapport à l'ordre de l'harmonique de vibration-rotation considéré - doit être très faible (en tout cas inférieur à la précision des mesures).

2) CO - Xe

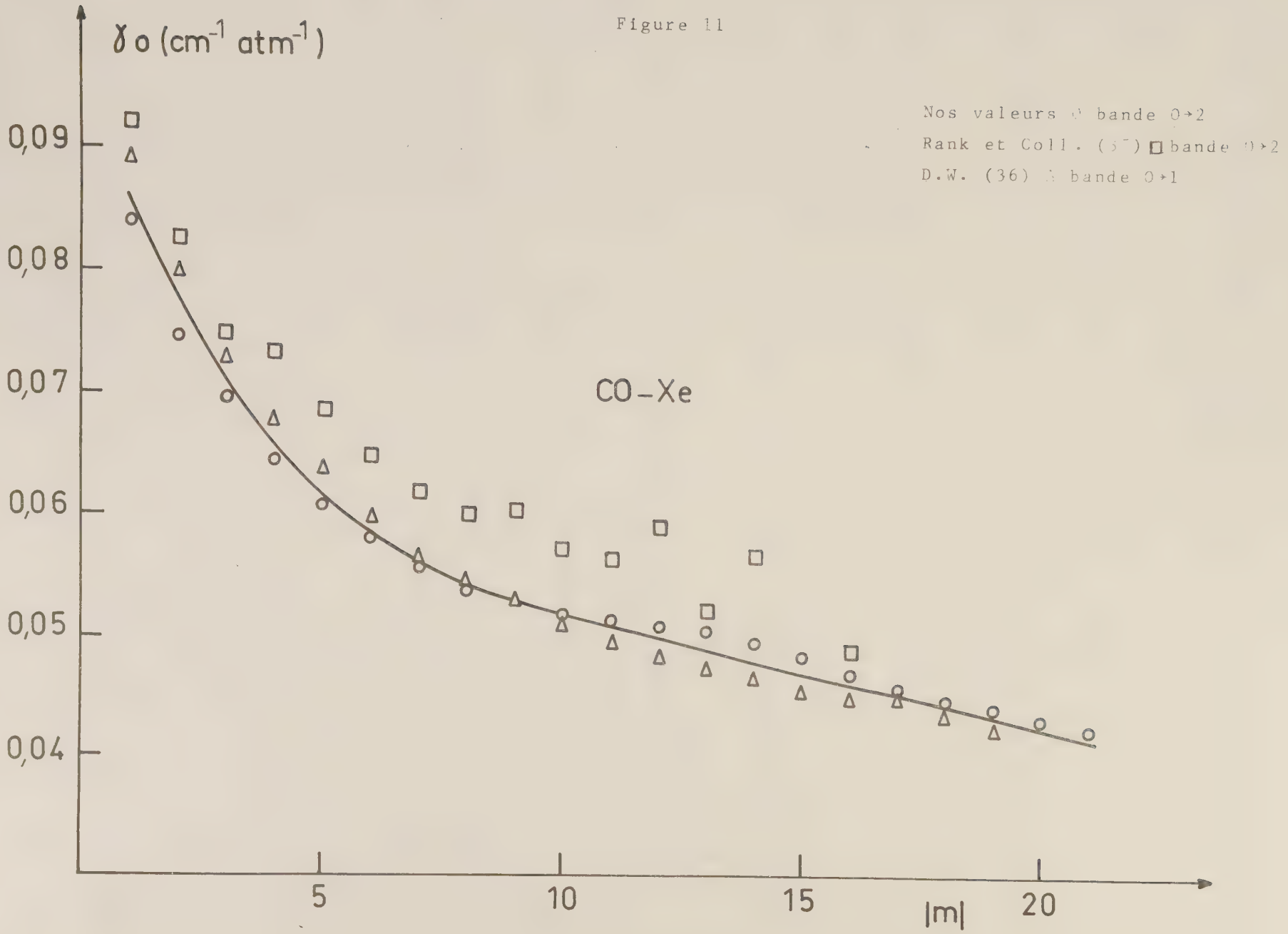
Par analogie avec les couples HCl - Ar et HCl - Xe pour lesquels il apparaît que l'effet vibrationnel est beaucoup plus sensible dans le cas du xénon que dans celui de l'argon, on pourrait s'attendre à observer pour le couple CO - Xe des élargissements plus importants dans la bande 0→2 que dans la bande fondamentale. Or si l'on écarte les valeurs de Rank et Coll. (fig. 11) dont nous pensons qu'elles sont relativement imprécises, nos valeurs relatives à la bande 0→2, concordent raisonnablement - sauf pour $|m| \leq 5$ - avec celles de DRAEGERT et WILLIAMS [36] relatives à la bande fondamentale (tableau 10).

TABLEAU 10

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par le Xénon (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1	BANDE 0 → 2
|m|	D.W. |36|	nos valeurs
1	89,3	84
2	80	74,5
3	73	68,9
4	68	64,5
5	63,9	60,8
6	60	58,1
7	56,6	55,8
8	54,7	53,9
9	52,9	52,6
10	51,3	51,7
11	49,8	51,2
12	48,5	50,8
13	47,3	50,4
14	46,5	49,6
15	45,7	48,2
16	45,2	46,9
17	45	45,8
18	43,7	44,8
19	42,4	44
20		43,3
21		42,8

Figure 11


γ o (cm⁻¹ atm⁻¹)
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
CO – Xe
5
10
15
20
|m|
Nos valeurs : bande 0→2
Rank et Coll. (37) : bande 0→2
D.W. (36) : bande 0→1

3) CO - Kr

Nos valeurs sont un peu supérieures à celles données par Draegert et Williams (fig. 12 et tableau 11). Cependant les écarts qui sur certaines raies dépassent 3mK ne sont pas très significatifs à cause de la précision des mesures. Remarquons de plus que ces auteurs obtiennent, pour $|m| \geq 9$, des élargissements inférieurs à ceux de CO - Ar, en contradiction avec nos résultats ($\gamma_{CO-Xe} > \gamma_{CO-Kr} > \gamma_{CO-Ar}$)

4) CO - Ne

Nos valeurs sont plus élevées que celles de Draegert et Williams (fig. 13 et tableau 12). Par rapport aux autres perturbateurs il apparaît que les élargissements dûs au néon sont les plus faibles et que la variation de γ_0 avec $|m|$ est très peu sensible.

5) CO - He

Les élargissements sont quasiment constants avec $|m|$ et plus élevés que ceux dûs au néon (fig. 14). Nous pouvons constater (tableau 13) un accord très satisfaisant entre nos valeurs et celles de DRAEGERT et WILLIAMS [36]. De plus les valeurs de RANK et Coll. [37] représentées sur la fig. 14 ne sont pas très éloignées des nôtres.

Par analogie avec les calculs effectués pour le couple HCl - He par GIRAUD et Coll. [39] il semblerait que dans le cas de ce perturbateur très léger dont la longueur d'onde associée au mouvement n'est pas très faible devant le diamètre cinétique du couple CO - He, seul un traitement quantique du mouvement de translation permettrait d'interpréter correctement l'élargissement des raies.

Afin de mieux visualiser le pouvoir élargisseur de chacun des gaz rares nous avons représenté sur la figure 15 l'ensemble de nos valeurs expérimentales relatives à la bande 0→2.

TABLEAU 11

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par le Krypton (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1	BANDE 0 → 2
|m|	D.W. |36|	nos valeurs
1	74,8	76,8
2	69,4	70
3	64,6	64,3
4	59,2	59,6
5	55,6	55,6
6	52	52,8
7	49,1	50,6
8	47,2	49
9	45,6	47,7
10	45	47
11	44,3	46,6
12	43,4	46,4
13	42,5	46,2
14	41,9	46
15	41,4	45,6
16	40,7	44
17	40	43,2
18	39	42,5
19	37,9	42
20		41,6
21		41

Figure 12

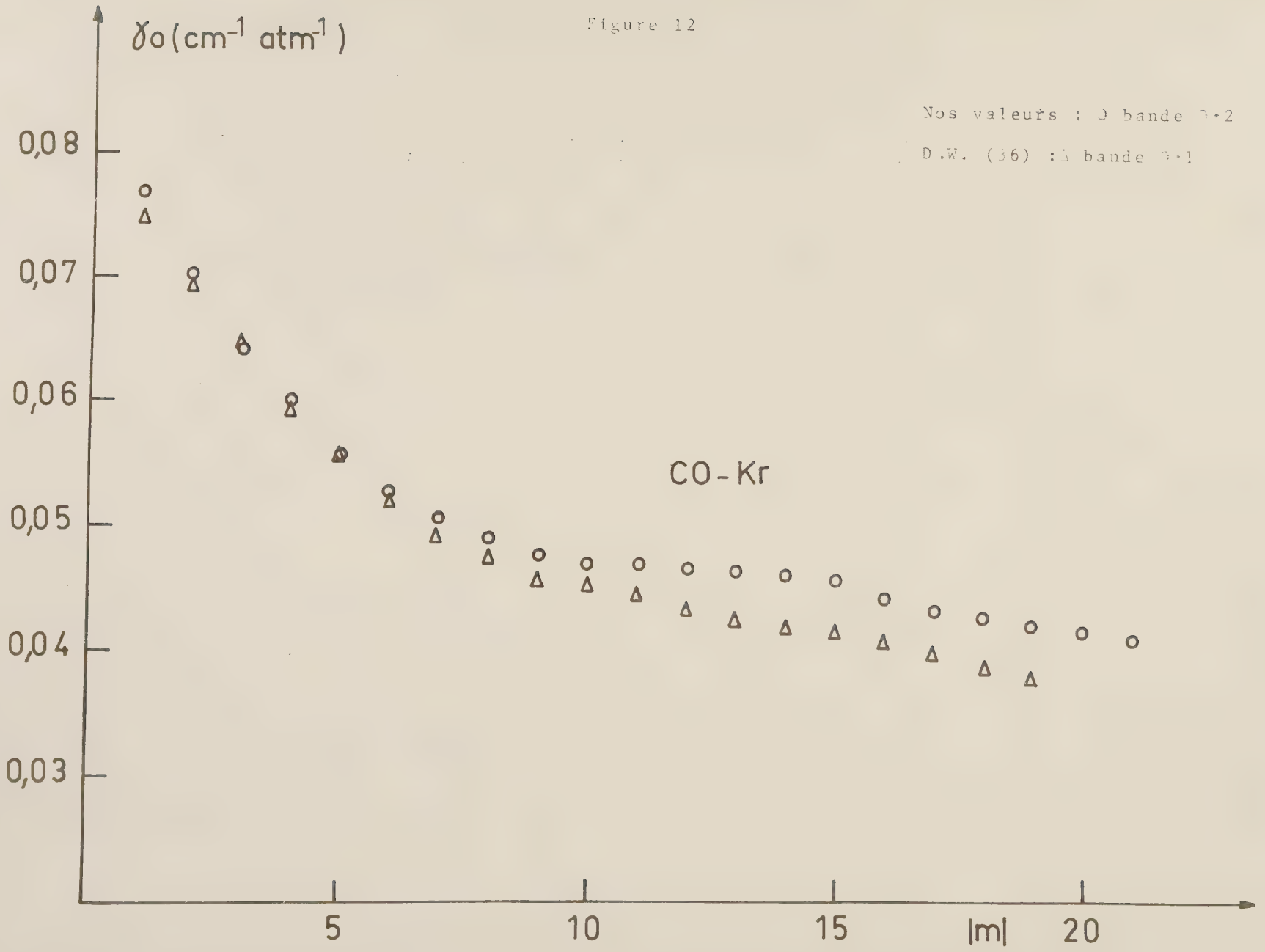

γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
Nos valeurs : ○ bande 3←2
D.W. (36) : △ bande 3←1
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
CO - Kr
5
10
15
|m|
20

TABLEAU 12

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par le Néon (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1	BANDE 0 → 2
|m|	D.W. |36|	nos valeurs
1	39,1	43,3
2	38,5	40
3	37,4	38,4
4	35,8	37,8
5	35,4	37,5
6	34,9	37,3
7	34,4	37,2
8	34,4	36,9
9	34,6	36,7
10	34,5	36,6
11	34,5	36,5
12	34,2	36,3
13	33,9	36,1
14	33,3	35,7
15	32,6	35,1
16	32,2	34,6
17	31,8	34,1
18	32	33,8
19	31,3	33,6
20		33,4
21		33,2

Figure 13

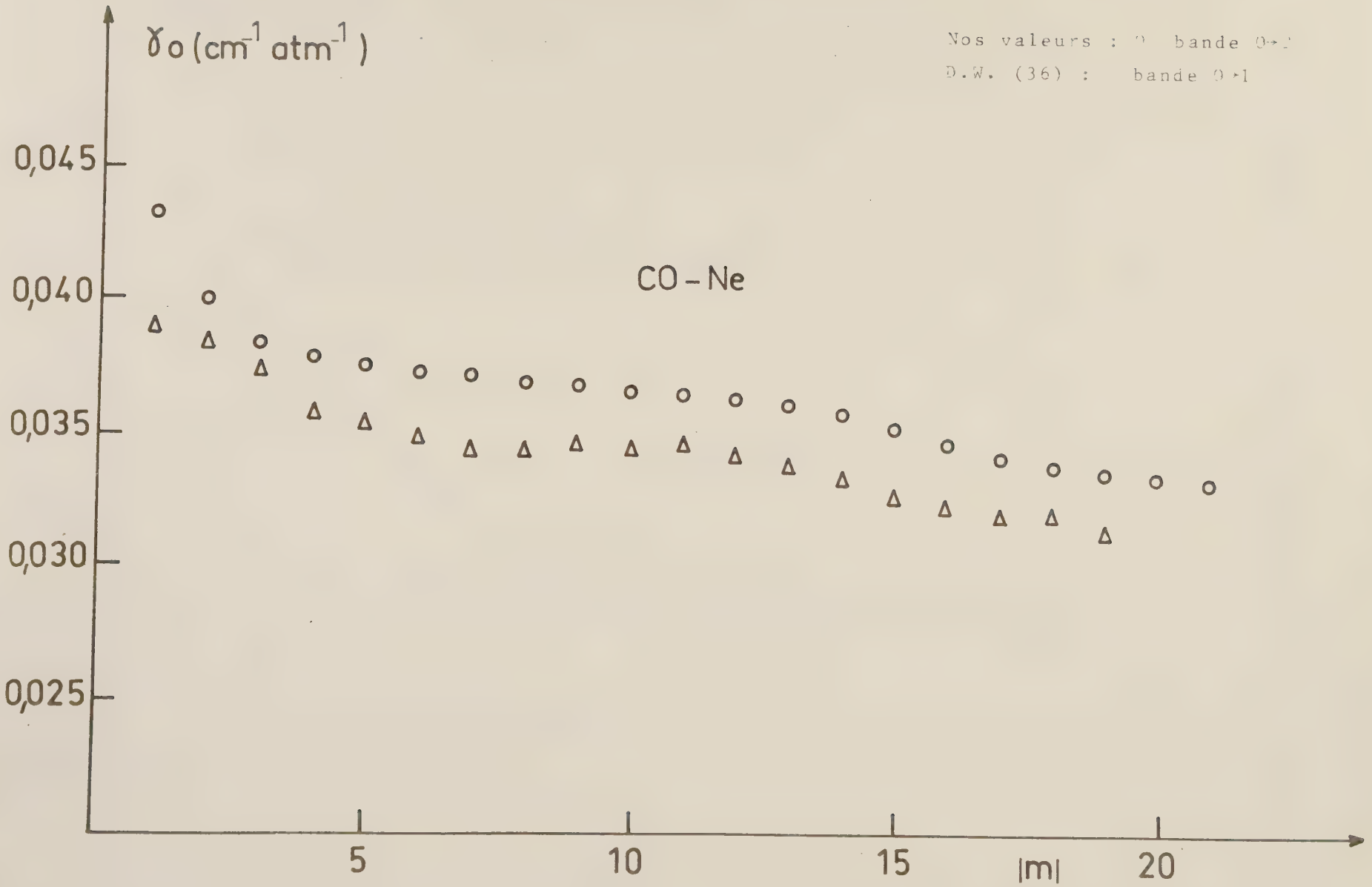

γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
Nos valeurs : bande 0→2
D.W. (36) : bande 0→1
CO - Ne
0,045
0,040
0,035
0,030
0,025
5
10
15
|m|
20

TABLEAU 13

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par l'Hélium (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1		BANDE 0 → 2	
|m|	D.W. |36|	Rank et al. |37|	nos valeurs	Rank et al. |37|
1	47,9	46	48,5	
2	46,8		47,6	
3	46,6		47	52,5
4	46,4	51	46,5	
5	46		46,3	51
6	45,8	53	46,2	51
7	45,5		46,2	49
8	45,5	56	46,6	
9	45,5		46,9	52
10	46,1	50	46,7	
11	46,7		46,5	51
12	46,8		46,4	
13	46,6	50,5	46,4	52
14	47,1		46,3	
15	47		46,3	54,5
16	46,9	50	46,2	
17	46,7		46,2	
18	46,8		46,1	
19	46,9		46,1	
20			46	
21			46	

Figure 14

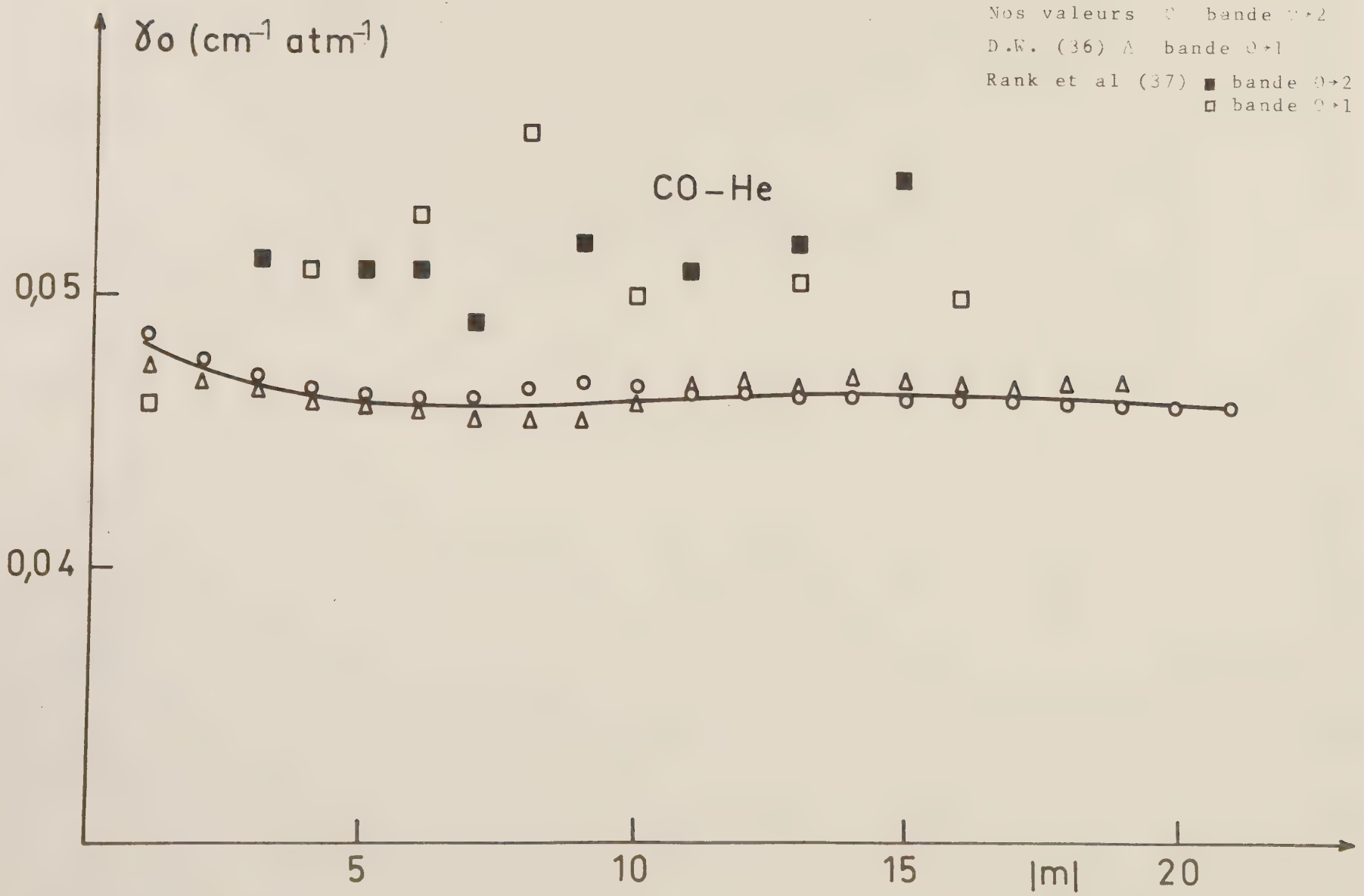
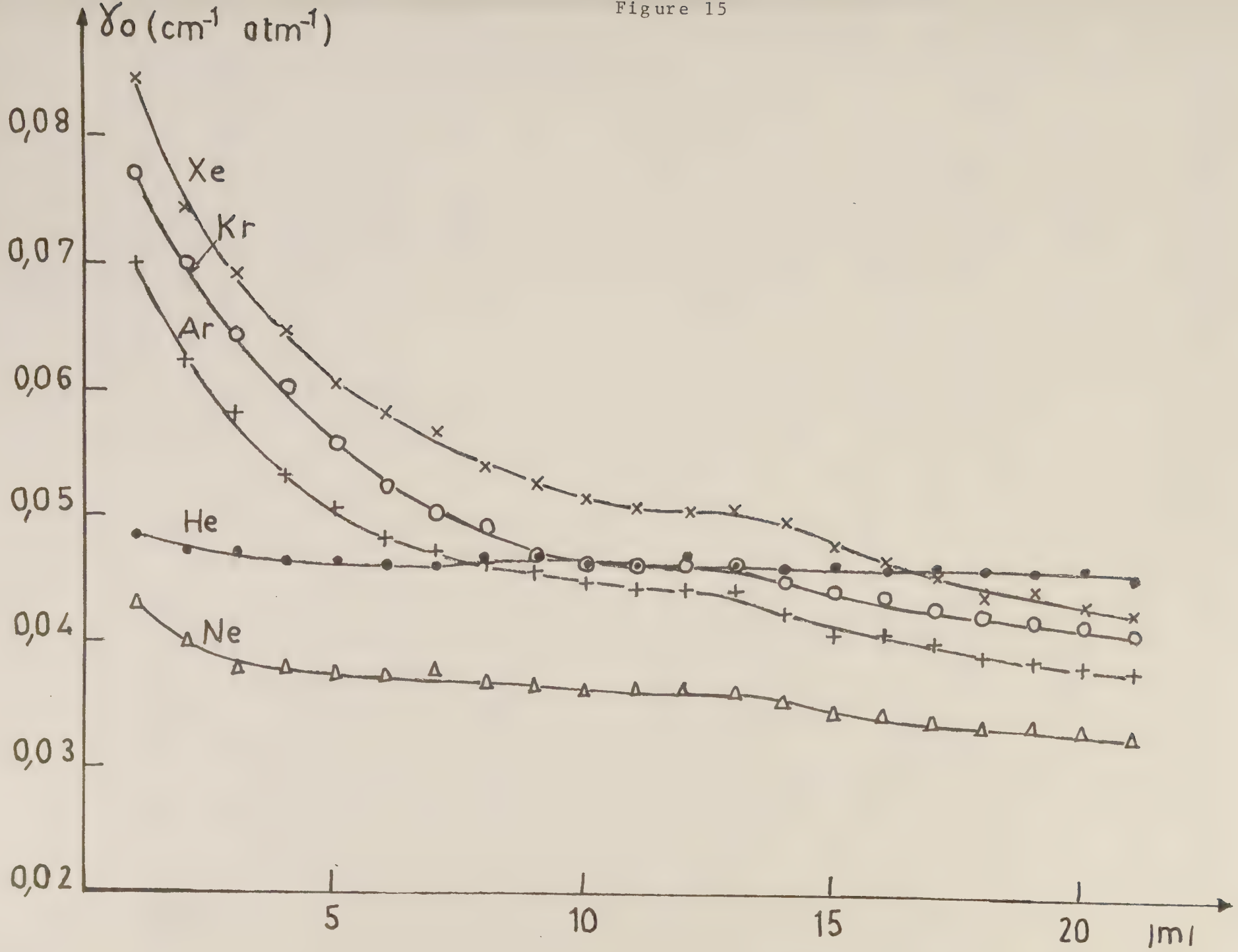

γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
Nos valeurs ○ bande 0→2
D.W. (36) △ bande 0→1
Rank et al (37) ■ bande 0→2
□ bande 0→1
CO–He
0,05
0,04
5
10
15
|m|
20

Figure 15



b) Perturbateurs linéaires : N_2, O_2, H_2, HCl, NO et CO_2

Les élargissements des raies de CO par les perturbateurs considérés ont été mesurés - à l'exception de NO - avec plus ou moins de précision par de nombreux auteurs. Parmi les travaux les plus récents citons ceux de DRAEGERT et WILLIAMS [36] et de JAMES et PLYLER [40] sur CO perturbé par N_2 et H_2, de VARANASI [41] sur CO perturbé par CO_2 enfin de THIBAULT et Coll. [38] sur CO perturbé par HCl.

James et Plyler d'une part, Thibault et Coll d'autre part ont utilisé un spectromètre aussi résolutif que le nôtre mais ont étudié les perturbateurs sous des pressions plus faibles. De plus ces auteurs ont déterminé les largeurs en appliquant la méthode d'Izatt la plus élaborée qui ne nous parait pas très sûre du fait de sa complexité.

1) CO - N_2

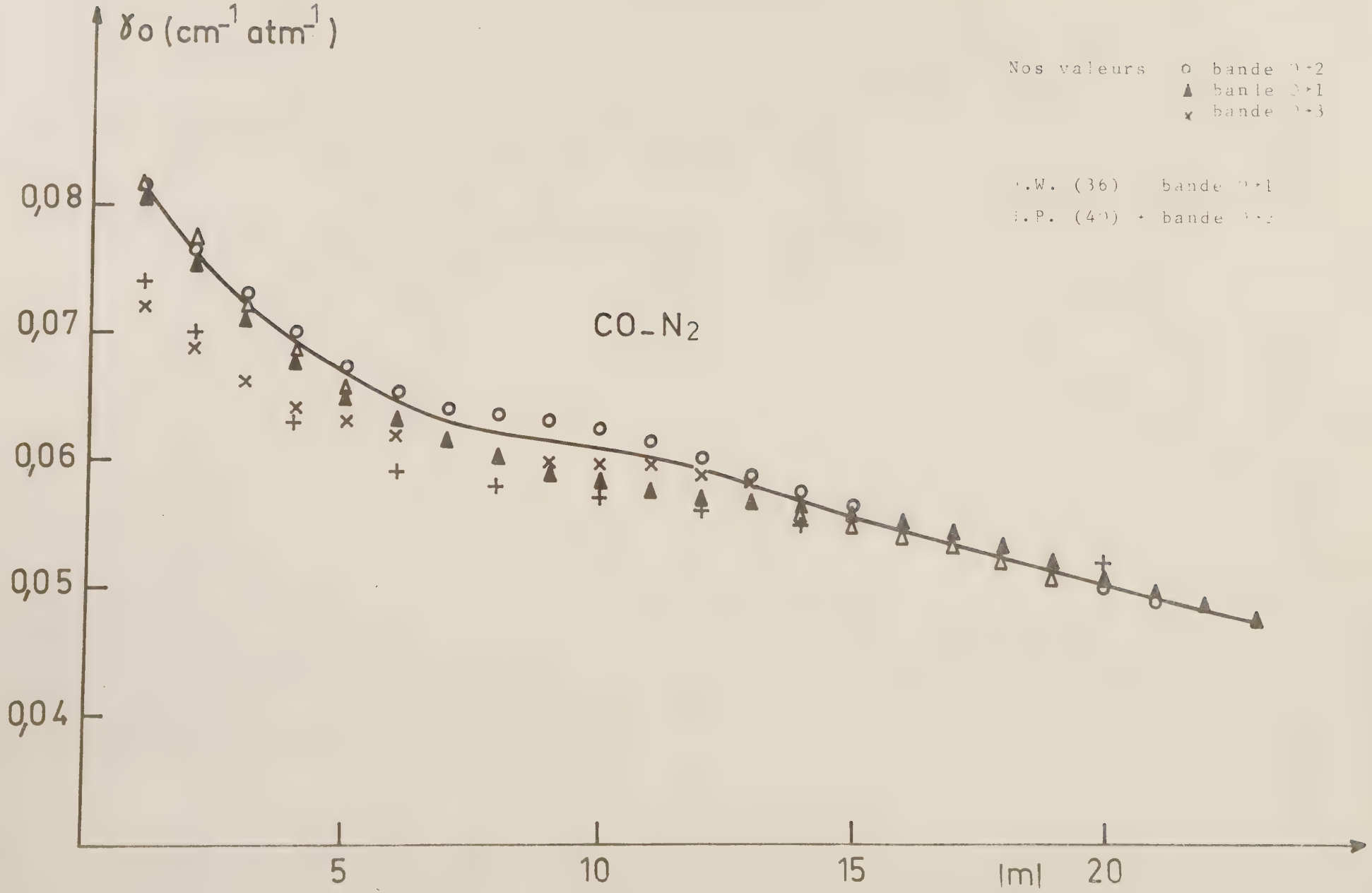
Dans la bande fondamentale, nos valeurs coïncident entre $|m| = 4$ et $|m| = 14$ avec celles de DRAEGERT et WILLIAMS [36] (fig. 16 et tableau 14). Les valeurs obtenues sur la bande 0→2 sont plus élevées pour $|m| < 15$ que celles relatives à la bande fondamentale. Cependant les écarts (qui atteignent au maximum 5%) étant de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales ne doivent pas être significatifs, d'autant que les résultats obtenus sur la

TABLEAU 14

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par l'Azote (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1		BANDE 0 → 2	
|m|	nos valeurs	D.W.|36|	nos valeurs	J.P.|40|
1	80,6	81,2	81,7	74
2	75,4	77,6	76,8	70
3	71,2	72,1	73,1	
4	68	68,4	70	63
5	65,4	65,5	67,3	
6	63,2	63,2	65,2	59
7	61,6	61,2	64	
8	60,2	60,2	63,5	58
9	59,2	59,4	63	
10	58,3	58,4	62,4	57
11	57,7	57,6	61,4	
12	57,3	57,2	60,1	56
13	56,9	56,6	58,7	
14	56,4	56	57,4	55
15	55,8	55,1	56,1	
16	55,1	54,5	54,9	54
17	54,1	53,8	53,8	
18	53	52,4	52,6	53
19	52	51	51,5	
20	50,8		50,5	52
21	49,7		49,5	
22	48,6			
23	47,5			

Figure 16


γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
Nos valeurs
bande 0-2
bande 0-1
bande 0-3
W. (36) bande 0-1
P. (40) + bande 0-2
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
CO-N2
5
10
15
lml
20

bande 0→3 concordent assez bien, compte tenu de la précision des mesures, avec ceux de la bande fondamentale.

2) CO - O_2

Les seules valeurs de comparaison, celles de CRANE-ROBINSON et THOMPSON [42] sont très inférieures aux nôtres (tableau 15). TEJWANI [43] a calculé les largeurs de raies CO - O_2 par la théorie d'Anderson en prenant pour moment quadrupolaire de l'oxygène $\theta = 0{,}39$ D Å^2 et aboutit ainsi à un bon accord avec les résultats de la référence (42). Dans le prochain chapitre nous verrons que nos valeurs conduisent à un moment quadrupolaire de l'oxygène nettement supérieur.

3) CO - H_2

Nos valeurs sont un peu supérieures à celles de DRAEGERT et WILLIAMS [36] et de JAMES et PLYLER [40] notamment aux faibles valeurs de |m| (fig. 17 et tableau 16). Sauf pour |m| = 1, les largeurs de raies de CO perturbé par H_2 sont sensiblement constantes. La forme particulière de la courbe $\gamma_o = f(|m|)$ analogue à celle obtenue avec l'hélium doit être due au moment d'inertie très faible du perturbateur.

TABLEAU 15

Demi-largeur des raies de la bande 0 → 2 de CO perturbé par l'Oxygène (exprimée en mK/

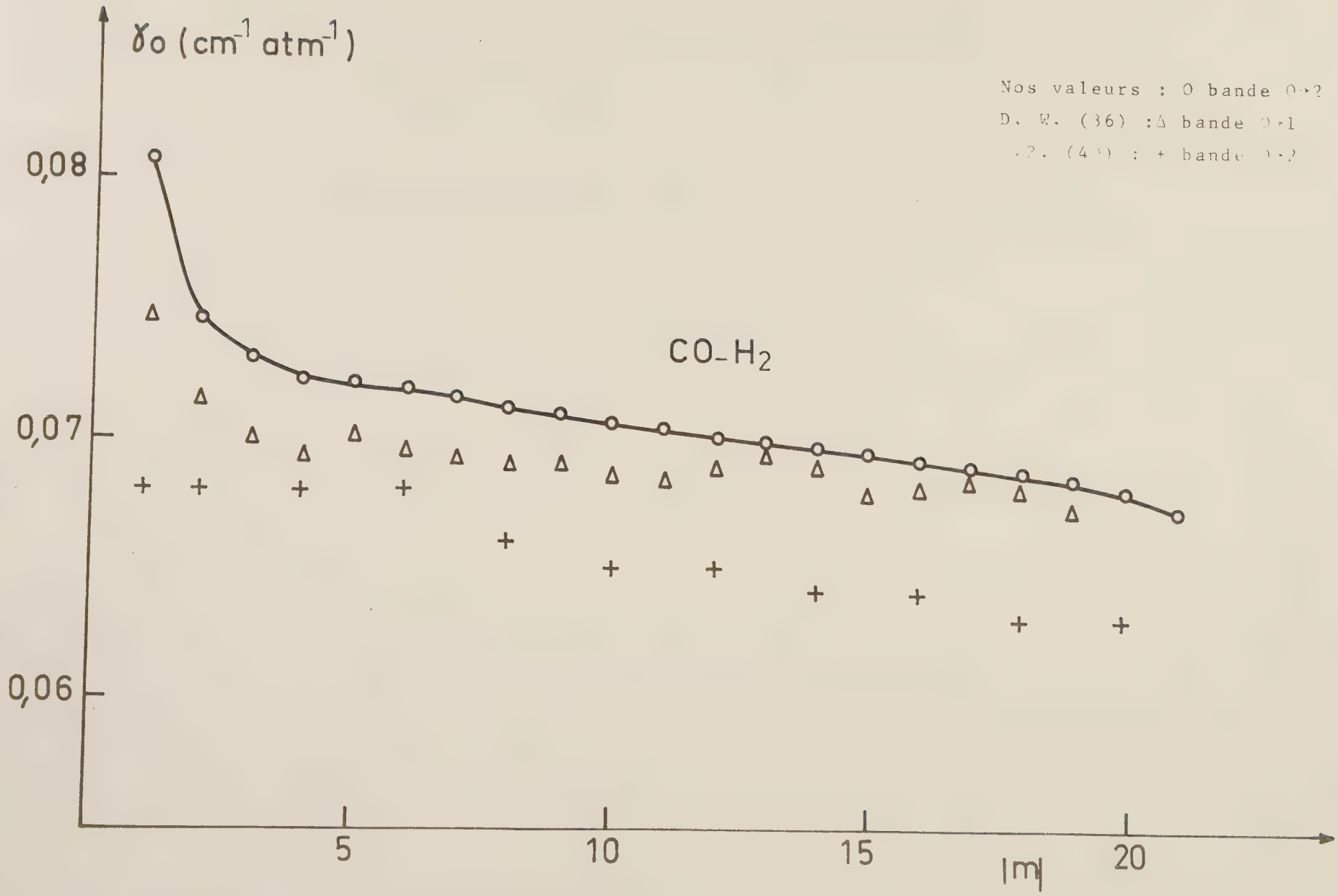
|m|	nos valeurs	C-R. T. |42|	
		Branche P	Branche R
1	70,6	56,9	59,6
2	67	51,6	52,7
3	63,5	49,5	47,8
4	60,3	45,9	46
5	57,5	46,1	45,3
6	55,2	42,8	43,2
7	53,6	41,3	41,6
8	52,5	40,5	40,7
9	51,5	41,1	38,8
10	50,7	40,5	38,7
11	50,2	40,2	38,3
12	49,7	39,7	39,6
13	49,4		39,1
14	49	39,1	38,6
15	48,4	39,9	40
16	47,8		39,3
17	47,2		37,9
18	46,7	34,8	37,9
19	46,3		37,6
20	45,9	34,1	36,6
21	45		

TABLEAU 16

Demi-largeur des raies des bandes 0 → 1 et 0 → 2 de CO perturbé par l'Hydrogène (exprimée en mK/atm)

	BANDE 0 → 1	BANDE 0 → 2	
|m|	D.W. |36|	nos valeurs	J.P. |40|
1	74,9	80,6	68
2	71,5	74,5	68
3	70	72,9	
4	69,3	72,3	67
5	70	71,9	
6	69,5	71,6	67
7	69,2	71,3	
8	69	71	66
9	69	70,7	
10	68,7	70,4	65
11	68,6	70,2	
12	69	69,9	65
13	69,5	69,7	
14	69	69,5	64
15	67,8	69,2	
16	68,2	69	64
17	68,4	68,7	
18	68,1	68,5	63
19	67,4	68,2	
20		67,7	63
21		67	

Figure 17


γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
Nos valeurs : O bande 0→2
D. W. (36) : Δ bande 0→1
+ : + bande 0→2
0,08
0,07
0,06
CO-H2
5
10
15
20
|m|

4) CO - HCl

Du fait des très fortes intéractions électrostatiques du couple CO - HCl, il est normal que les élargissements des raies soient plus importants que dans le cas de CO pur (tableau 17 fig. 18) Il faut souligner que nos valeurs sont supérieures d'environ 10 mK à celles de THIBAULT et Coll [38]. De plus elles décroissent brusquement pour $|m| > 13$. Nous ne pensons pas que l'allure irrégulière de la courbe $\gamma_0 = f(|m|)$ provienne des erreurs expérimentales.

5) CO - NO

Bien que les moments dipolaires et quadripolaires des molécules NO et CO soient presque identiques, les largeurs CO - NO décroissent jusqu'à $|m| = 9$ puis deviennent quasiment constantes, alors que cette décroissance est beaucoup plus régulière pour les largeurs de CO pur (tableau 18 fig. 18).

6) CO - CO_2

Nos valeurs sont inférieures à celles obtenues par VARANASI [41] pour $|m| < 10$ et supérieures pour $|m| \geq 10$ (tableau 19 fig. 19). Remarquons que cet auteur a utilisé un spectromètre peu résolutif et a donc du procéder à des corrections de fonction d'appareil très importantes.

TABLEAU 17

Demi-largeur des raies de la bande 0 → 2 de CO perturbé par HCℓ (exprimée en mK/a

|m|	nos valeurs	T.J.P.|38|	
		Branche P	Branche R
1	102,4	96	95
2	96,2	81	90
3	92,7	82	81
4	90,2	79	78
5	88,7	73	73
6	87,7	75	78
7	87,3	72	75
8	86,8	77	73
9	86,4	75	70
10	86,2	79	76
11	85,9	76	75
12	85,9	-	75
13	85,7	-	71
14	84,4	74	73
15	83	-	73
16	81,5	-	72
17	80,1	73	72
18	78,7		72
19	77,3		72
20	76,1		
21	75		

TABLEAU 18

Demi-largeur des raies de la bande 0 → 2 de CO perturbé par NO (exprimée en mK/atm)

$\|m\|$	nos valeurs
1	85,5
2	80
3	75,8
4	72,7
5	70
6	68
7	66,5
8	65,5
9	64,8
10	64,4
11	64,1
12	63,8
13	63,5
14	63,1
15	62,7
16	62,4
17	62,1
18	61,9
19	61,7
20	61,5
21	61,3

TABLEAU 19

Demi-largeur des raies de la bande 0 → 2 de CO perturbé par CO_2 (exprimée en mK/atm

|m|	nos valeurs	Varanasi |41|	D.W. |36|
1	111,8	123	
2	102,6	115	105
3	96,7	109	
4	92	105	
5	88,2	102	85
6	84,8	95,7	
7	81,3	90,2	
8	78,2	83,9	76
9	75,5	77,1	
10	72,8	70,4	70
11	70,4	60,9	
12	68,4	58,8	68
13	66,9	54,2	
14	65,3	52,1	64
15	63,9	49,5	
16	62,8	47,3	
17	61,8	46,7	
18	60,9	46,4	
19	60,2		61
20	59,5		
21	58,8		

Figure 18

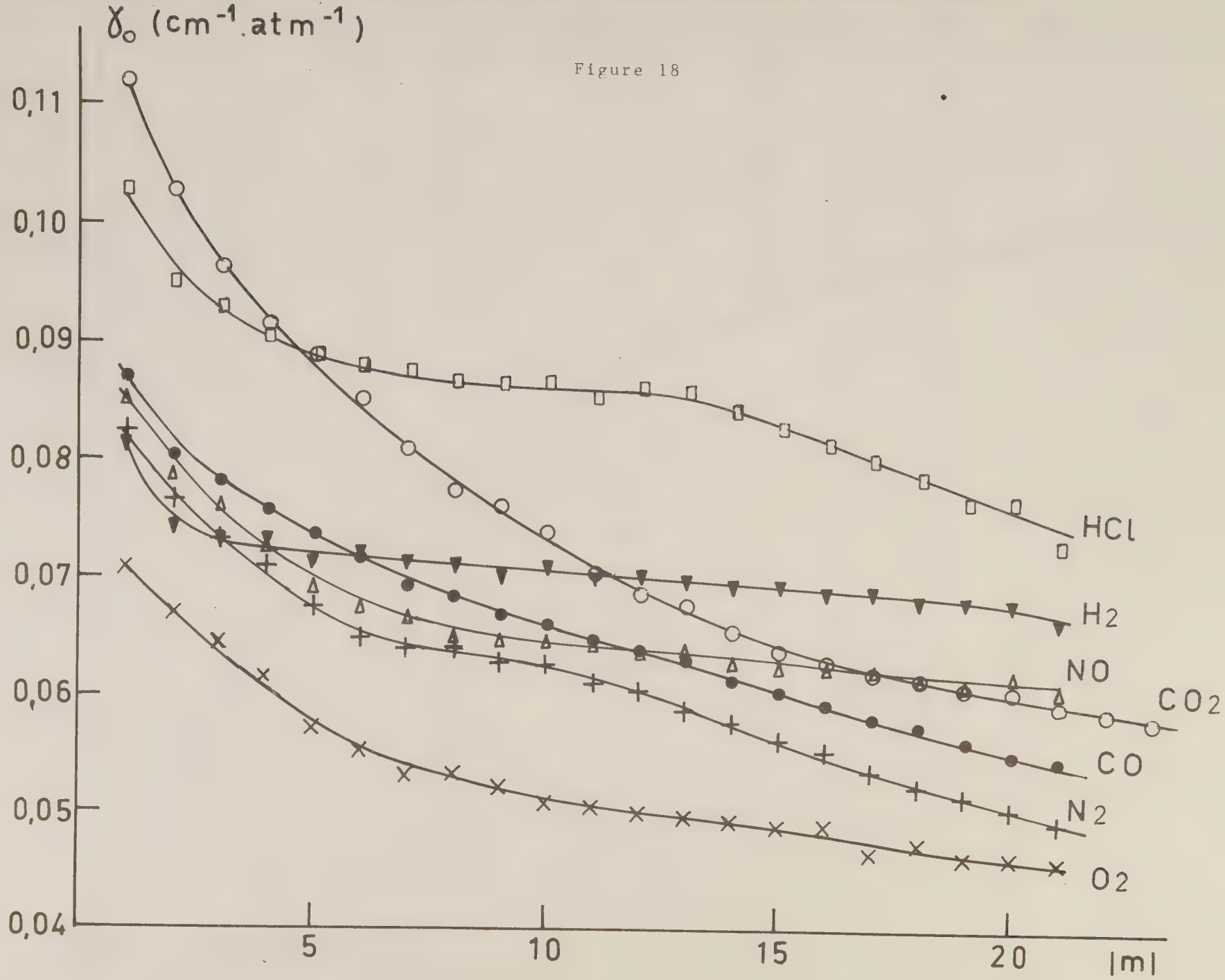
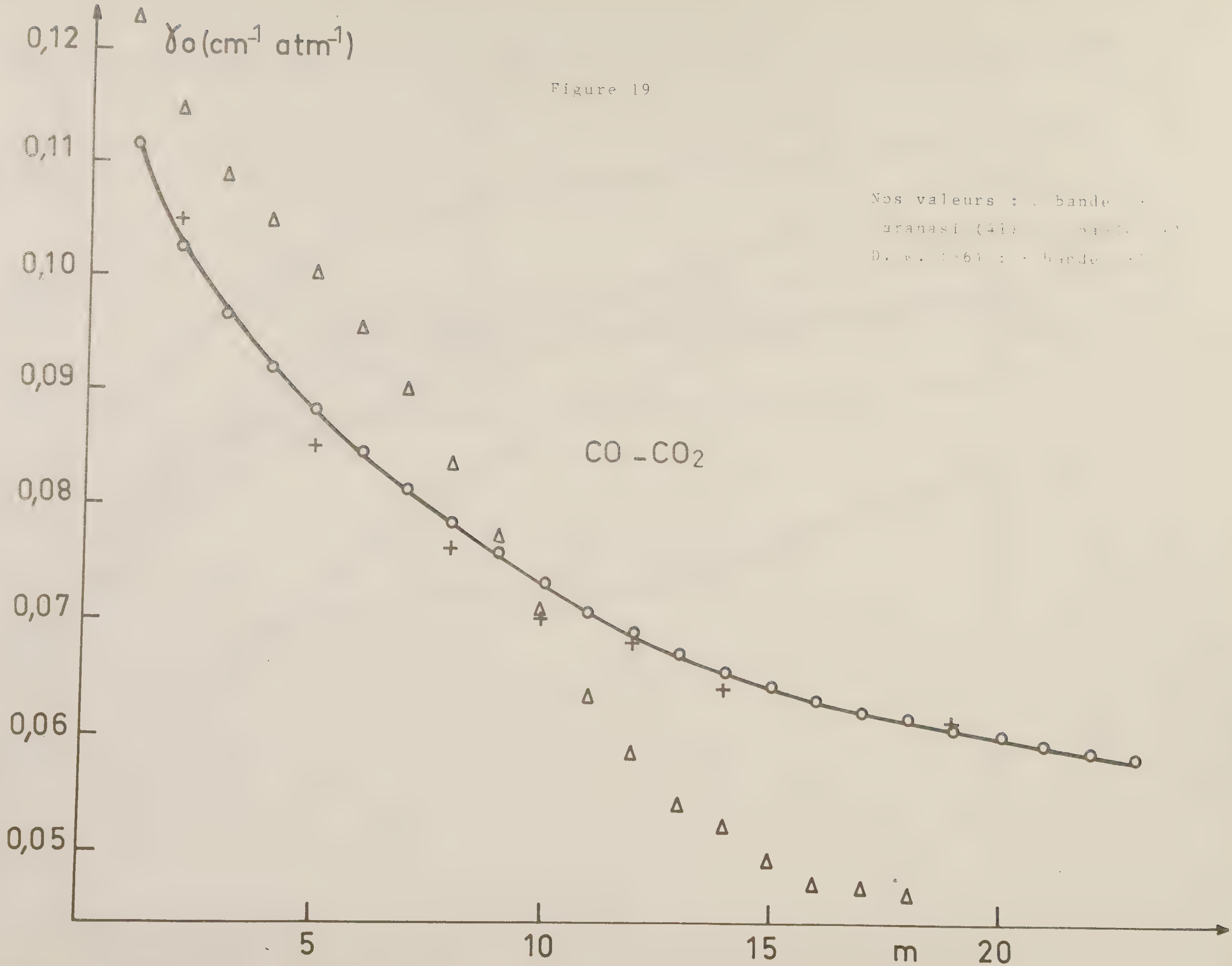

γ_o (cm^{-1}.atm^{-1})
0,11
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
5
10
15
20
|ml
HCl
H2
NO
CO2
CO
N2
O2

Figure 19


0,12
0,11
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
CO - CO2
Nos valeurs : bande
D. (6) :
5
10
15
20
m

Nous devons signaler que dans leur travail assez exhaustif, DRAEGERT et WILLIAMS [36] ont donné pour quelques raies la valeur du rapport entre $\gamma_o(CO\ N_2)$ et $\gamma_o(CO - CO_2)$ Les résultats obtenus à partir de ces valeurs sont en très bon accord avec les nôtres.

Afin de mieux situer les élargissements des raies les uns par rapport aux autres, nous avons représenté sur la figure 18 l'ensemble de nos résultats concernant les perturbateurs linéaires.

V Déplacement des raies

Les mesures ont été effectuées sur les raies de la bande $0 \rightarrow 2$ de CO perturbé. En comparant les nombres d'onde des raies de CO perturbé aux nombres d'onde des raies de CO pur à faible pression (6 cm de mercure), nous avons pu évaluer le déplacement $\Delta\sigma_o$ dû à 1 atm de perturbateur par la relation suivante (la proportionnalité de déplacements avec la pression étant admise) :

$$\Delta\sigma_o\ (cm^{-1}) = (\sigma_{CO\text{-}pert} - \sigma_{CO})/P_{pert}$$

σ CO-pert représente le nombre d'onde d'une raie de CO perturbé, σ CO le nombre d'onde de la même raie de CO à faible pression, P pert la pression du perturbateur exprimée en atm.

En ce qui concerne le déplacement des raies de la bande 0-2 de CO pur et de CO perturbé par les gaz rares nous avons utilisé une méthode de mesure directe déjà décrite. En introduisant une faible quantité de CO à l'intérieur du spectromètre, les raies fines obtenues se superposent aux raies élargies par pression et les déplacements peuvent être mesurés directement sur les spectres.

a) Déplacement des raies de CO perturbé par les gaz rares

Le déplacement des raies étant extrèmement faible, nous n'avons pu vérifier la proportionnalité de $\Delta\sigma$ avec la pression du perturbateur que dans le cas du xénon.

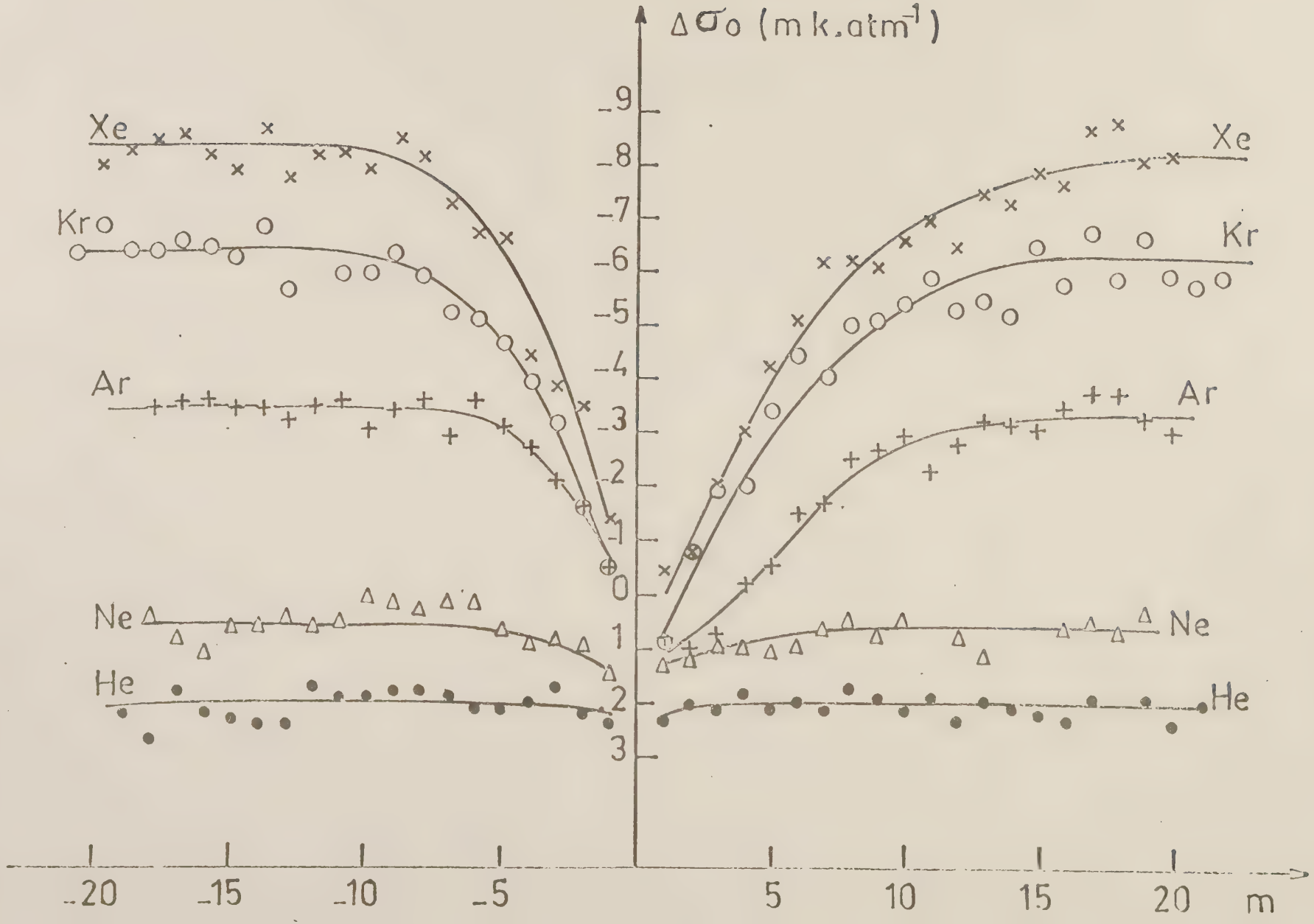
Les déplacements $\Delta\sigma_o$ obtenus pour chaque raie (fig. 20) diminuent en valeur algébrique des perturbateurs légers aux perturbateurs lourds. Il apparaît également que le déplacement des raies n'est pas identique dans les branches P et R : la croissance de $\Delta\sigma_o$ avec m est plus abrupte et atteint un palier plus rapidement dans la branche P que dans la branche R. (La précision des mesures ne nous permet pas de faire cette distinction dans le cas de l'hélium et du néon). L'ensemble des valeurs moyennes représentées sur les courbes de la fig. 20 est consigné dans le tableau 20. Malgré la pression élevée des perturbateurs, les déplacements mesurés restent très faibles et il s'ensuit que l'imprécision des mesures est importante. Nous estimons une erreur absolue de 1 à 2 mK sur ces valeurs. Le déplacement des raies proches de la lacune centrale -

TABLEAU 20

Déplacement $-\Delta\sigma_o$ (exprimé en mK/atm) des raies de la bande 0 → 2 de CO perturbé par l'Argon, le Krypton et le Xénon

	CO-Ar		CO-Kr		CO-Xe	
|m|	P	R	P	R	P	R
1	0,5	-0,8	0,5	-0,9	1,4	0,5
2	1,6	- 1	1,6	0,8	3,3	0,8
3	2,1	-0,7	3,1	1,2	3,8	2
4	2,7	0,1	3,9	2	4,4	3
5	3,1	0,6	4,6	3,3	6,4	4,3
6	3,6	1,5	5,1	4,3	6,6	5
7	2,9	1,7	5,1	4,1	6,1	6,2
8	3,6	2,4	5,9	5	8,1	6,2
9	3,4	2,7	6,3	5,1	8,4	6,1
10	3	3	5,9	5,4	7,8	6,6
11	3,6	2,3	5,9	5,9	8,2	7
12	3,5	2,8	5,6	5,3	8,1	6,5
13	3,2	3,3	6,8	5,5	7,9	7,5
14	3,4	3,2	6,2	5,2	8,6	7,3
15	3,4	3,1	6,3	6,4	7,8	7,9
16	3,6	3,5	6,4	5,8	8,1	7,7
17	3,5	3,8	6,4	6,8	8,4	8,7
18	3,4	3,8	6,3	6	8,4	8,8
19	3,3	3,3	6,3	6,5	8,2	8,1
20	3,4	3,2	6,4	6	7,9	8

Figure 20



essentiellement les raies P_1 P_2 et R_o - qui sont difficiles à pointer du fait de leur faible intensité et de leur largeur très importante est déterminé avec moins de précision que celui des autres raies.

En ce qui concerne les perturbateurs légers, on ne peut déterminer de façon certaine que le sens des déplacements dus à l'hélium

$$\Delta\sigma_o\,(CO-He) = 2 \pm 1,5\ mK/atm$$

et une valeur pratiquement nulle des déplacements dûs au néon :

$$\Delta\sigma_o\,(CO-Ne) = 0,6 \pm 1,5\ mK/atm$$

Les seules valeurs de comparaison, celles de RANK et Coll.[37] relatives à l'argon (bandes 0→1 et 0→2) et au xénon (bande 0→2) sont beaucoup plus élevées (en valeur absolue) que les nôtres (tableau 21). Cependant il faut souligner que les résultats obtenus par ces auteurs pour l'argon sont très différents (par opposition aux élargissements) selon que l'on considère la transition 0→1 ou 0→2. Les déplacements impliquent donc une dépendance vibrationnelle de la molécule active fonction de la nature du perturbateur. Nous pensons que seules les valeurs $\Delta\sigma_o$ négatives (concernant donc l'argon, le krypton et le xénon) pourraient être interprétées globalement en considérant dans la théorie d'Anderson la différence entre le potentiel intermoléculaire isotrope dans l'état final (v = 1 ou 2) et dans l'état initial (v = o) de la transition envisagée [44]

TABLEAU 21

Comparaison entre nos valeurs expérimentales des déplacements $-\Delta\sigma_o$ (mK/atm.) et celles données par RANK et COLL. |37| pour l'argon et le xénon.

	CO - Ar					CO - Xe			
	BANDE 0 → 1	BANDE 0 → 2				BANDE 0 → 2			
	RANK et COLL.	RANK et COLL.		NOS VALEURS		RANK et COLL.		NOS VALEURS	
|m|	Branche R	P	R	P	R	P	R	P	R
1	1	-	4,1	0,5	-0,8	-	6,9	1,4	0,5
2	1,9	6,2	4,4	1,6	- 1	8,5	5,2	3,3	0,8
3	1,9		-	2,1	-0,7	-	5,8	3,8	2
4	-	5,5	4,2	2,7	0,1	10,7	6	4,4	3
5	1,1	6	-	3,1	0,6	10,1	-	6,4	4,3
6	1,5	-	4,7	3,6	1,5	-	8,2	6,6	5
7	2,3	5,5	-	2,9	1,7	11,4	10	6,1	6,2
8	-	-	4,8	3,6	2,4	-	-	8,1	6,2
9	2,2	5,9	-	3,4	2,7	11,7	9	8,4	6,1
10	-	-	5,2	3	3	-	-	7,8	6,6
11	1,9	6,2	-	3,6	2,3	12,1	9,6	8,2	7
12	-	-	5,6	3,5	2,8	-	-	8,1	6,5
13	-	7,2	-	3,2	3,3	12,5	11,3	7,9	7,5
14	2,4	-	6,4	3,4	3,2	-	-	8,6	7,3
15	-	7,8	-	3,4	3,1	13,4	12	7,8	7,9
16	2,8	-	7,3	3,6	3,5	-	-	8,1	7,7
17	-	6,7	-	3,5	3,8	13,5	-	8,4	8,7
18	-	-	-	3,4	3,8	-	-	8,4	8,8
19	-	6,6	-	3,3	3,3	-	-	8,2	8,1
20	-			3,4	3,2	-	-	7,9	8

b) Déplacement des raies de CO pur comprimé dans les bandes 0→2 et 0→3

Etant donné le grand nombre de mesures effectuées dans la bande 0→2 (étalonnage des raies de CO à 1, 2, 3, 4 et 5 atm) et les deux méthodes utilisées, nous pouvons espérer une incertitude sur les valeurs moyennes des déplacements (tableau 22 fig. 21) inférieures à ± 1 mK.

Quant à la bande 0→3 nous avions entrepris de l'étalonner pour différentes pressions de CO (variant de 1 à 4,75 atm) afin de déterminer les constantes spectroscopiques relatives à une pression nulle (cf. chapitre II). Ces différents étalonnages nous ont également permis, en comparant les nombres d'onde des raies correspondant à 4,10 et 4,75 atm de CO à ceux des raies correspondant à 1 atm, d'évaluer l'ordre de grandeur des déplacements. Ces déplacements (fig. 21) sont donnés avec une grande incertitude (de l'ordre de ± 2 mK) d'une part à cause de l'intensité très faible des raies et d'autre part parce que les valeurs de référence sont elles mêmes relatives à un état perturbé des molécules (pression de 1 atm).

Il apparaît nettement sur la figure 21 que les déplacements de raies dans la bande 0→3 sont très supérieurs aux déplacements de raies dans la bande 0→2. Conformément aux résultats de RANK et Coll. [37] sur l'argon, les déplacements sont donc fonction, ainsi que le prévoit la théorie, du niveau vibrationnel final de la transition radiative considérée.

Figure 21

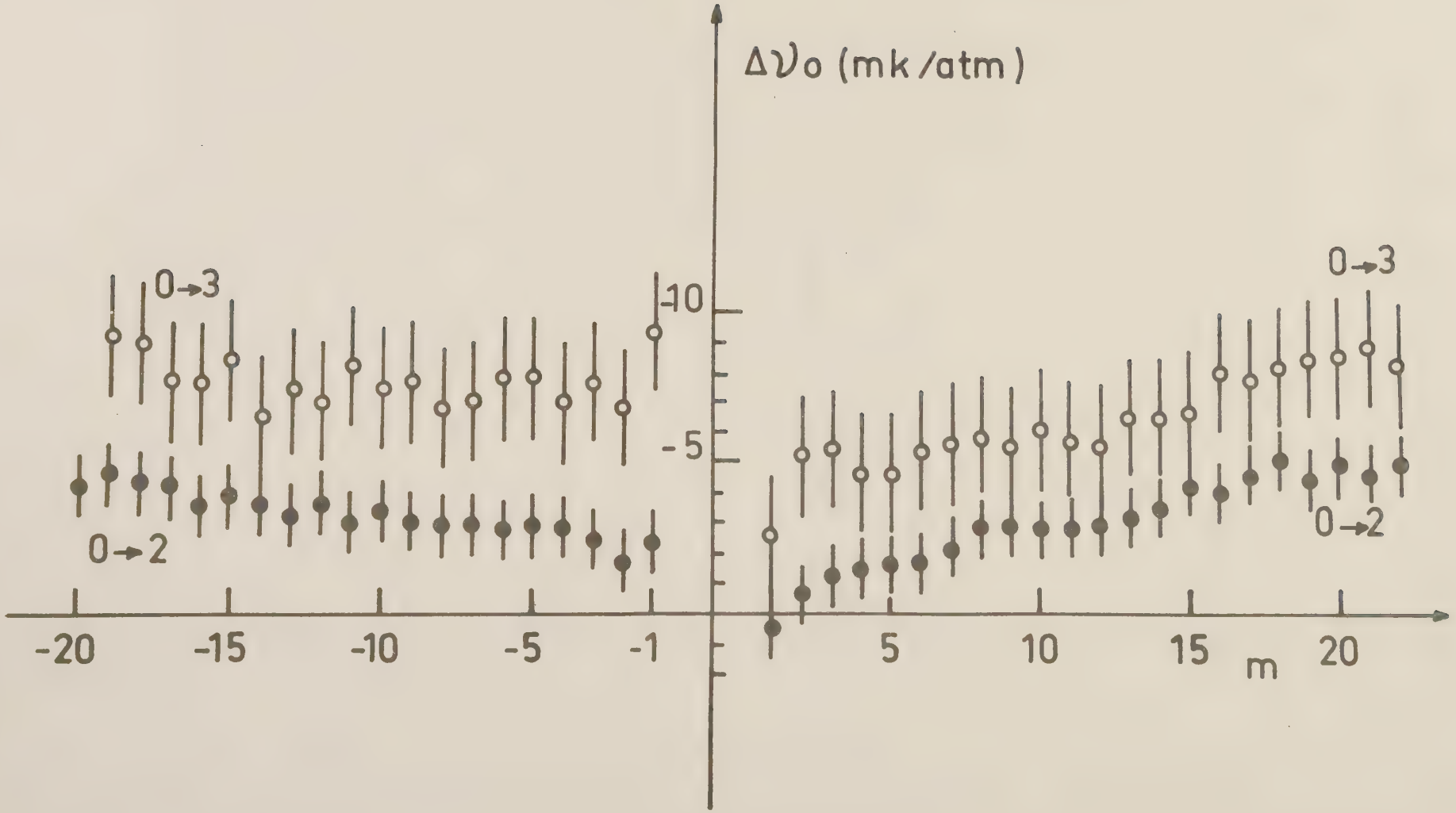


TABLEAU 22

placement $-\Delta\sigma_o$ (exprimé en mK/atm.) des raies des bandes 0 → 2 et 0 → 3 de CO comprimé.

	BANDE 0 → 2		BANDE 0 → 3	
|m|	Branche P	Branche R	Branche P	Branche R
1	2,3	-0,4	9,4	2,6
2	1,7	0,6	6,8	5,2
3	2,4	1,2	7,7	5,4
4	2,8	1,4	7	4,3
5	2,9	1,6	7,8	4,3
6	2,8	1,6	7,8	5,4
7	2,9	2,1	7	5,6
8	2,9	2,8	6,4	5,8
9	3	2,9	7,8	5,6
10	3,2	2,8	7,6	5,9
11	3	2,8	8,2	5,7
12	3,6	2,9	7,1	5,6
13	3,2	3,2	7,4	6,5
14	3,6	3,5	6,5	6,5
15	3,9	4,2	8,4	6,6
16	3,6	4	7,5	8,1
17	4,2	4,6	7,6	7,8
18	4,3	5,1	9	8,2
19	4,6	4,4	9,3	8,5
20	4,2	4,9	-	8,6
21	-	4,6	-	8,9
22	-	5	-	8,3

c) Déplacement des raies de CO perturbé par N_2, O_2, H_2, HCl, NO et CO_2

Ces déplacements ayant été évalués uniquement par comparaison entre le nombre d'onde des raies de CO perturbé et celui des raies de CO sous faible pression, nous ne pouvons qu'en donner un ordre de grandeur (fig. 22 b, c, d).

L'allure générale des courbes $\Delta\sigma_o = f(m)$ nous permet de tirer plusieurs conclusions sur ces déplacements.

1) Ces courbes sont différentes dans les deux branches P et R et ont sensiblement la même forme pour la plupart des perturbateurs. Il faut souligner le comportement très différent des raies P_1 et R_o qui dans certains cas se déplacent (sous l'effet de la pression) apparamment dans des sens opposés. Ce comportement que l'on retrouve avec beaucoup plus d'évidence dans le cas de la bande fondamentale de HCl perturbé par l'argon (37) paraît être lié à un effet rotationnel de la molécule.

2) Les déplacements ont un comportement inverse de celui des largeurs, c'est à dire qu'à des largeurs faibles correspondent des déplacements importants et vice versa.

3) Les déplacements dûs aux perturbateurs CO, N_2, O_2, NO et CO_2 sont d'autant plus importants (aux grandes valeurs de m) que le moment quadrupolaire de ces molécules est plus élevé. Quant aux déplacements très faibles relatifs au perturbateur HCl, ils pourraient être fonction du moment dipolaire important de cette molécule.

Figure 22

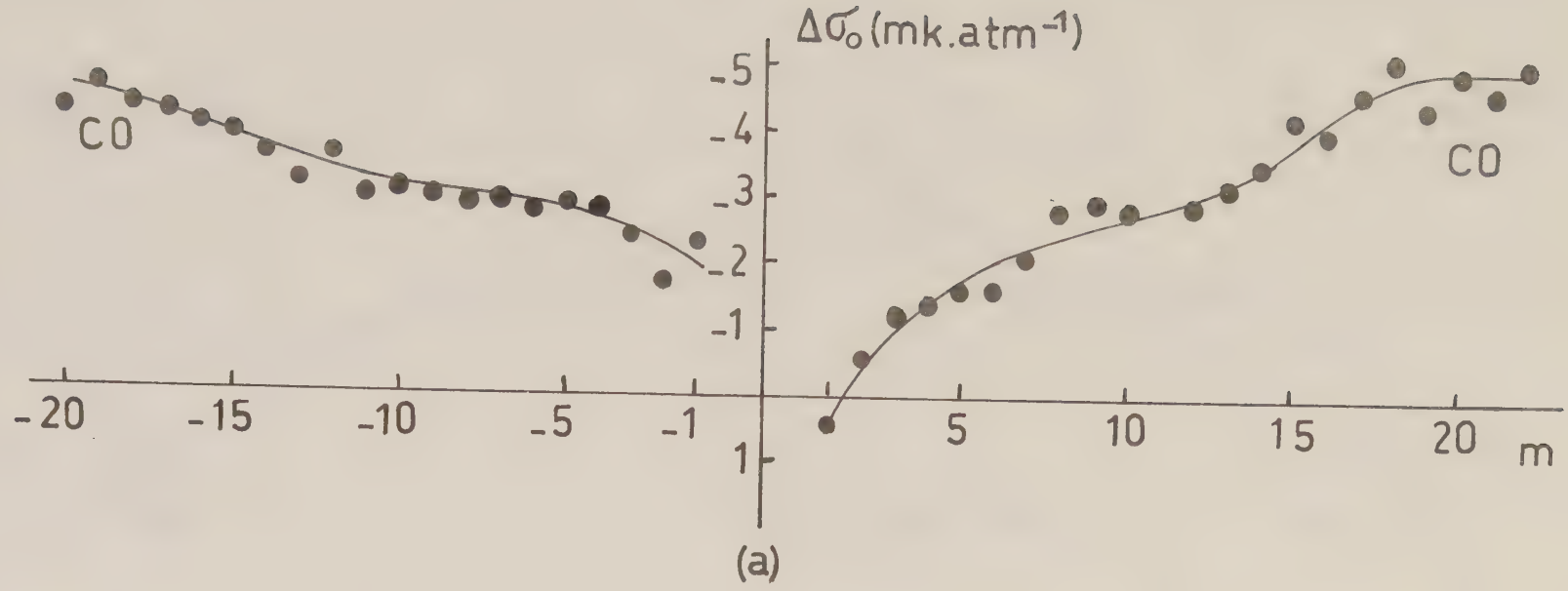
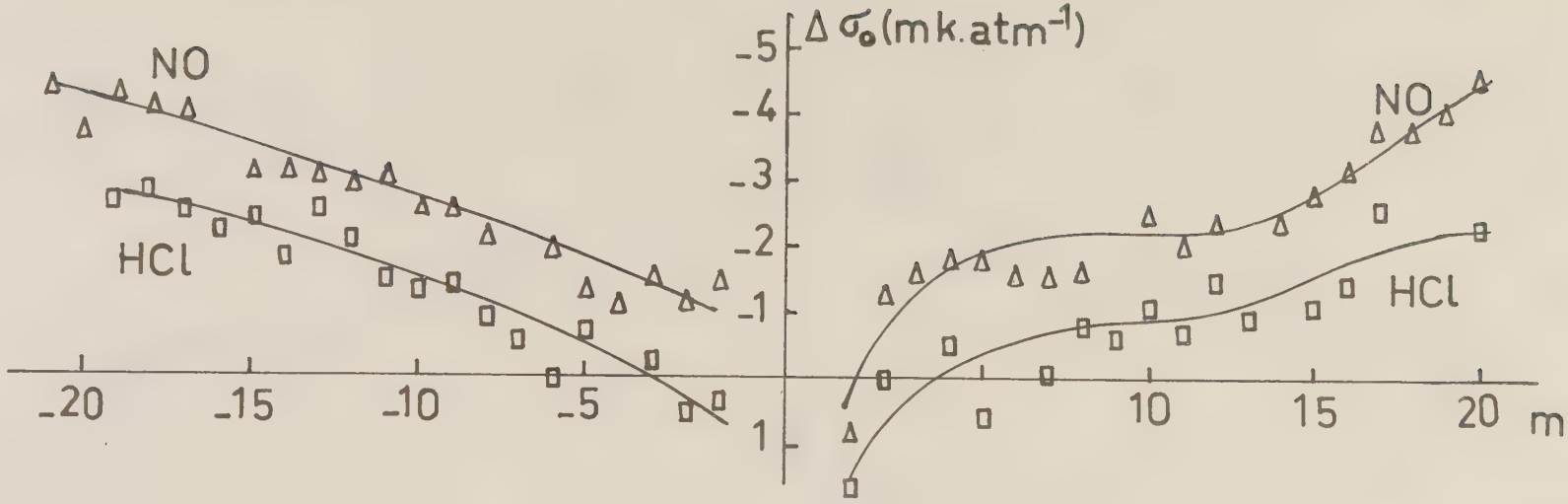
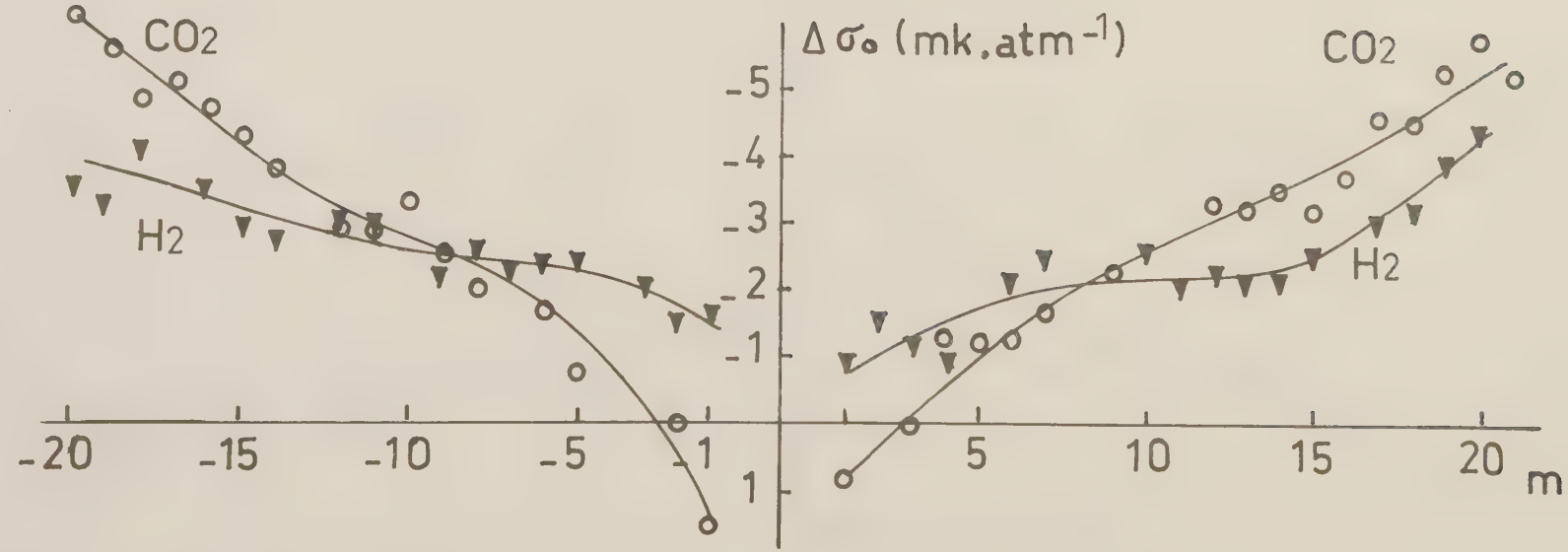

Δσ₀ (mk.atm⁻¹)
CO
CO
-5
-4
-3
-2
-1
1
-20
-15
-10
-5
-1
5
10
15
20
m
(a)
Δσ₀ (mk.atm⁻¹)
N2
O2
N2
O2
-5
-4
-3
-2
-1
1
-20
-15
-10
-5
-1
5
10
15
20
m
(b)

Figure 22


Δ σ₀(mk.atm⁻¹)
NO
HCl
NO
HCl
-5
-4
-3
-2
-1
1
-20
-15
-10
-5
10
15
20
m

(c)


Δ σ₀ (mk.atm⁻¹)
CO2
H2
CO2
H2
-5
-4
-3
-2
-1
1
-20
-15
-10
-5
-1
5
10
15
20
m

(d)

VI Conclusion

Les déplacements des raies de CO perturbé sont très faibles : environ 8 fois plus faibles dans le cas du xénon et de l'argon que ceux observés dans le spectre de HCl perturbé (44).

Ces déplacements dépendent du niveau vibrationnel final de la transition optique considérée.

En ce qui concerne l'élargissement des raies il n'est pas apparu de différences notables (sauf peut être dans le cas de CO autoperturbé) entre les résultats obtenus sur les différentes transitions de CO étudiées. Nous pensons donc qu'un effet vibrationnel qui permettrait d'interpréter, en première approximation, les déplacements n'a aucune influence sur l'élargissement des raies. Il sera négligé dans le calcul de ces élargissements.

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous limiterons notre étude aux intensités des raies de CO pur et aux élargissements dûs à l'ensemble des molécules linéaires considérées ainsi qu'à l'argon et au xénon.

L'étude de l'intensité des raies de différentes bandes harmoniques de CO nous permettra d'atteindre le développement en série du moment dipolaire en fonction de la distance intératomique.

L'étude des élargissements de raies nous fournira d'importantes informations sur l'énergie d'intéraction binaire considérée ; informations concernant dans le cas particulier de perturbateurs linéaires, le moment quadrupolaire de ces molécules.

A) Intensité des raies

I Détermination du moment de transition vibrationnel $|R_o^3|$

L'intensité d'une raie relative à la transition $VJ \rightarrow V'J'$ est reliée au moment dipolaire de transition $\langle J M V | \bar{\mu} | J' M' V' \rangle$ par l'expression (cf. chapitre III)

$$S_o = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N_{VJ}}{2J+1} \sigma \sum_{MM'} |\langle J M V | \bar{\mu} | J' M' V' \rangle|^2$$

N_{vj} est le nombre de molécules dans l'état initial de la transition par unité de volume et de pression, à la température de l'expérience ; σ est le nombre d'onde de la raie. Le carré du module de transition entre états V'J'et VJ peut se décomposer en deux termes :

$$\sum_{MM'} |\langle JMV | \overline{M} | J'M'V' \rangle|^2 = \sum_{MM'} |\langle JM | \overline{M} | J'M' \rangle|^2 \times |\langle JV | \overline{M} | J'V' \rangle|^2$$

Le premier terme, carré du module du moment de transition rotationnel est égal à $|m|$.

Le moment de transition vibrationnel (compte tenu de la perturbation rotationnelle) : $|\langle VJ | \overline{M} | V'J' \rangle|$ que l'on écrit encore $|R_{VJ}^{V'J'}|$ est défini par :

$$|R_{VJ}^{V'J'}| = \int_0^\infty \mathcal{R}^*_{VJ}(r)\, \mu(r)\, \mathcal{R}_{V'J'}(r)\, r^2\, dr$$

où $\mathcal{R}_{VJ}(r)$ désigne la fonction d'onde rovibrationnelle.

Le moment dipolaire $\mu(r)$ dont on ignore la forme analytique exacte peut s'exprimer par un développement en série au voisinage de sa position d'équilibre ($r = r_e$) :

$$\mu(r) = \mu_0 + \mu_1 (r - r_e) + \mu_2 (r - r_e)^2 + \mu_3 (r - r_e)^3 + \ldots$$

L'un des buts des mesures d'intensités consiste à déterminer les coefficients de ce développement où μ_0 représente le moment dipolaire de la molécule dans sa position d'équilibre.

L'élément matriciel $|R_{VJ}^{V'J'}|$ peut s'exprimer comme le produit de l'élément matriciel de transition relatif à un oscillateur non perturbé par la rotation par une fonction caractérisant l'intéraction vibration-rotation (45),(46) :

$$|R_{VJ}^{V'J'}| = |R_V^{V'}| \times F^{1/2}(m)$$

$|R_v^{v'}|$ est le moment dipolaire de transition vibrationnel et F(m) est un polynome en m dont le terme constant est égal à 1 :

$$F^{1/2}(m) = 1 + am + bm^2$$

où a et b sont des coefficients dépendant, pour une transition vibrationnelle donnée, du rapport μ_o/μ_1 re ainsi que des constantes de vibration-rotation.

L'intensité d'une raie de vibration-rotation s'écrit alors :

$$S_o = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N_{vJ}}{2J+1} |m| \sigma |R_{vJ}^{v'J'}|^2$$

La mesure de l'intensité S_o d'une raie de la bande 0→3 nous permet ainsi de déterminer l'élément matriciel $|R_{oJ}^{3J'}|$ qui se décompose en deux termes :

$$|R_{oJ}^{3J'}|^2 = |R_o^3|^2 \times F(m)$$

La valeur du moment de transition vibrationnel $|R_o^3|$ peut donc être déterminée par l'ordonnée à l'origine de la courbe $|R_{oJ}^{3J'}|$ en fonction de m. Nous avons obtenu

$$|R_o^3| = 3,70 \times 10^{-4} D$$

valeur en bon accord avec celle suggérée par YOUNG et EACHUS [47] résultant de considérations théoriques : $|R_o^3| = 3,83 \times 10^{-4} D$

II Détermination des coefficients du développement en série du moment dipolaire

Afin d'évaluer les coefficients du développement en série de la fonction dipolaire M(r) à partir des moments de transition vibrationnels nous avons retenu les calculs effectués par HERMAN et SHULER [48]. Ces auteurs ont déterminé les fonctions

d'onde vibrationnelles $R_v(r)$ dans le cas d'un potentiel anharmonique développé jusqu'au 4ième degré qui s'exprime par :

$$\frac{V(r)}{hc} = k_0 q^2 + k_1 q^3 + k_2 q^4$$

où q est une coordonnée normale sans dimension reliée à la distance intératomique par :

$$q = \alpha^{1/2} (r - r_e)$$

avec

$$\alpha = \frac{2\pi \omega_e c \mu}{\hbar}$$

Quant au moment dipolaire ils ne retiennent que les trois premiers termes du développement et l'expriment sous la forme :

$$M(r) = p(q) = p_0 + p_1 q + p_2 q^2 + p_3 q^3$$

les coefficients p_i étant reliés aux coefficients μ_i par $p_i = \mu_i / \alpha^{i/2}$

Les éléments matriciels $|R_v^{v'}|$ peuvent être écrits sous la forme :

$$|R_v^{v'}| = p_1 R_1^{vv'} + p_2 R_2^{vv'} + p_3 R_3^{vv'}$$

avec

$$R_i^{vv'} = \int \psi_{v'}^{*}(q)\, q^i\, \psi_v(q)\, dq \qquad \text{et} \qquad \psi(r) = R(r)\, r$$

Les termes $R_i^{vv'}$ s'expriment en fonction des constantes moléculaires B_e, α_e, ω_e, $\omega_e x_e$ et r_e

et du nombre quantique v.

Ainsi connaissant les éléments matriciels $|R_0^1|$ $|R_0^2|$ et $|R_0^3|$ des transitions 0→1, 0→2 et 0→3 nous pouvons déterminer les coefficients μ_1, μ_2, μ_3 du développement en série du moment dipolaire en résolvant le système de trois équations à trois inconnues suivant :

$$|R_0^1| = \mu_1 \alpha^{-1/2} R_1^{0-1} + \mu_2 \alpha^{-1} R_2^{0-1} + \mu_3 \alpha^{-3/2} R_3^{0-1}$$

$$|R_0^2| = \mu_1 \alpha^{-1/2} R_1^{0-2} + \mu_2 \alpha^{-1} R_2^{0-2} + \mu_3 \alpha^{-3/2} R_3^{0-2}$$

$$|R_0^3| = \mu_1 \alpha^{-1/2} R_1^{0-3} + \mu_2 \alpha^{-1} R_2^{0-3} + \mu_3 \alpha^{-3/2} R_3^{0-3}$$

En fait la seule grandeur que l'on peut atteindre expérimentalement est la valeur absolue de $|R_{v}^{v'}|$. Les valeurs adoptées pour $|R_o^1|$, $|R_o^2|$, $|R_o^3|$, ont été les suivantes : $|R_o^1| = 0,103$ D, résultat obtenu par HOCHARD - DEMOLLIERE [49] au laboratoire à partir de mesures de dispersion.

$|R_o^2| = 6,10 \times 10^{-3}$ D, résultat provenant de la valeur moyenne des intensités de raies de la bande 0→2 mesurées par KOSTKOWSKI et BASS [50] et OPENHEIM et GOLDRING [51].

$|R_o^3| = 3,70 \times 10^{-4}$ D

Après avoir étudié toutes les combinaisons des signes des éléments matriciels, la fonction dipolaire calculée en effectant (en accord avec SHURIN et ELLIS [52]) $|R_o^1|$ et $|R_o^3|$ du signe + et $|R_o^2|$ du signe - se rapproche le plus de la fonction théorique obtenue par HERMAN et SHULER [48].

Dans le tableau 23 nos valeurs - $\mu_1 = 3,084$D/Å , $\mu_2 = 0,57$D/Å^2, $\mu_3 = 3,3$D/Å^3- sont comparées à celles de YOUNG et EACHUS [47] et de SHURIN et ELLIS [52]. Nous pouvons constater un bon accord sur le terme prépondérant μ_1. Quant aux termes μ_2 et μ_3 cette méthode ne peut nous conduire qu'à un ordre de grandeur assez imprécis. En effet indépendamment de l'incertitude sur les intensités (c'est à dire sur $|R_{v}^{v'}|$) qui peut atteindre 10% et du problème des signes des éléments matriciels, il conviendrait, pour obtenir plus de précision sur le terme μ_3, d'introduire dans le développement en série du moment dipolaire le terme en μ_4.

TABLEAU 23

Coefficients μ_1, μ_2, μ_3 du développement en série du moment dipolaire de CO.

	μ_1(D/Å)	μ_2(D/Å^2)	μ_3(D/Å^3)
nos valeurs	3,084	-0,57	-3,3
Hochard-Demollière	3,09	-	-
Young et Eachus	3,11	-0,15	-2,36
Shurin et Ellis	3,105	-0,934	-3,66

La valeur du moment dipolaire permanent $\bar{\mu}$ ne peut être confondue avec μ_o moment dipolaire de la molécule dans sa position d'équilibre ($r = r_e$)

En se limitant au terme μ_2 du développement du moment dipolaire et en utilisant les fonctions d'onde de l'oscillateur anharmonique on montre que :

$$\bar{\mu} = \mu_o - \frac{3b}{2\alpha^{1/2}}\mu_1 + \frac{1}{2\alpha}\mu_2$$

avec

$$b = -\left(\frac{B_e}{2\omega_e}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}\right)$$

A partir de mesures d'intensité en microondes, ROSENBLUM et Coll. [53] ont établi que le moment dipolaire permanent est négatif et correspond à la structure de l'oxyde de carbone $C^- O^+$, résultat confirmé théoriquement par F. GRIMALDI et Coll. [54].

En adoptant pour valeur du moment dipolaire permanent $\bar{\mu} = 0{,}112D$ [55] on obtient $\mu_o = -0{,}124D$ et le développement en série du moment dipolaire (exprimé en Debye) suivant :

$$\mu(r) = -0{,}124 + 3{,}084\,(r - r_e) - 0{,}57\,(r - r_e)^2 - 3{,}3\,(r - r_e)^3$$

B) Largeur de raies

Au chapitre III nous avons montre que la largeur collisionnelle d'une raie est reliée à l'énergie potentielle intermoléculaire par l'intermédiaire de la section efficace différentielle de collision. Le calcul des largeurs (et des déplacements) de raies nécessite donc une bonne connaissance du potentiel intermoléculaire. Une telle étude ne saurait être développée ici, nous nous contenterons d'en donner les grandes lignes.

Nous pouvons distinguer parmi les perturbateurs utilisés, ceux constitués par des molécules linéaires (CO, N_2, O_2, H_2, HCl, CO_2 et NO) et ceux constitués par des molécules à symétrie sphérique (gaz rares). Dans le ler cas où nous devrons considérer l'état énergétique interne des molécules perturbatrices, les interactions prépondérantes sont de type électrostatique alors que dans le 2ième cas elles sont de type dispersif.

I Expression de l'énergie potentielle intermoléculaire

Il est usuel de diviser l'énergie potentielle d'interaction moléculaire en deux types :

1) Les énergies potentielles dites à long rayon d'action où la distance intermoléculaire est grande par rapport aux dimensions des édifices moléculaires.

2) Les énergies potentielles à court rayon d'action où les

nuages électroniques des deux molécules commencent à se recouvrir. Dès lors intervient soit une répulsion (qui peut être décrite par un potentiel dit "d'échange") soit la formation d'une liaison chimique, hypothèse à écarter dans les conditions expérimentales utilisées. Ces forces répulsives ne sont pas précisémment connues.

Parallèlement au formalisme de BUCKINGHAM des forces à longue distance [56] [57] utilisée par ROBERT [58] et GIRAUD [39] nous rappelerons la formulation semi empirique des interactions (entre une molécule linéaire et un atome de gaz rare) de TIPPING et HERMAN [59] [60] moins élaborée mais plus cohérente dans sa manière d'introduire simultanément les forces à court et à long rayon d'action.

a) Formalisme de Buckingham

Les molécules sont supposées suffisamment éloignées l'une de l'autre pour que le potentiel d'interaction puisse être
- développé en série de Taylor en fonction de la distance intermoléculaire R
- considéré comme faible devant la somme des hamiltoniens des molécules isolées et traité soit par une méthode de perturbation (méthode de Buckingham) soit par une méthode variationnelle [57]

Nous allons rappeler les résultats de la première méthode.

Si l'on désigne les états propres de la première molécule par $|\alpha\rangle$ (état électronique fondamental) et $|\beta\rangle$ (états excités), ceux de la seconde par $|\alpha'\rangle$ et $|\beta'\rangle$, les états propres du

système global (les molécules étant sans interaction) sont les produits $|\alpha\alpha'\rangle$, $|\alpha,\beta'\rangle$, $|\beta\beta'\rangle$. Soit H l'hamiltonien attaché au potentiel d'interaction, l'énergie potentielle d'interaction entre les deux molécules considérées est donnée par :

$$V = \langle\alpha\alpha'|H|\alpha\alpha'\rangle - \sum_{\beta'\neq\alpha'} \frac{|\langle\alpha\alpha'|H|\alpha\beta'\rangle|^2}{E_{\beta'} - E_{\alpha'}} - \sum_{\beta\neq\alpha} \frac{|\langle\alpha\alpha'|H|\beta\alpha'\rangle|^2}{E_\beta - E_\alpha}$$
$$- \sum_{\beta\neq\alpha} \sum_{\text{et } \beta'\neq\alpha'} \frac{|\langle\alpha\alpha'|H|\beta\beta'\rangle|^2}{E_\beta + E_{\beta'} - E_\alpha - E_{\alpha'}}$$

Le premier terme qui correspond à l'interaction entre moments permanents représente l'énergie électrostatique Velec.

Les 2ième et 3ième termes pour lesquels une seule fonction d'onde décrit un état excité représentent l'énergie d'induction Vind.

Le dernier terme pour lequel les deux fonctions d'onde décrivent des états excités représente l'énergie de dispersion Vdisp.

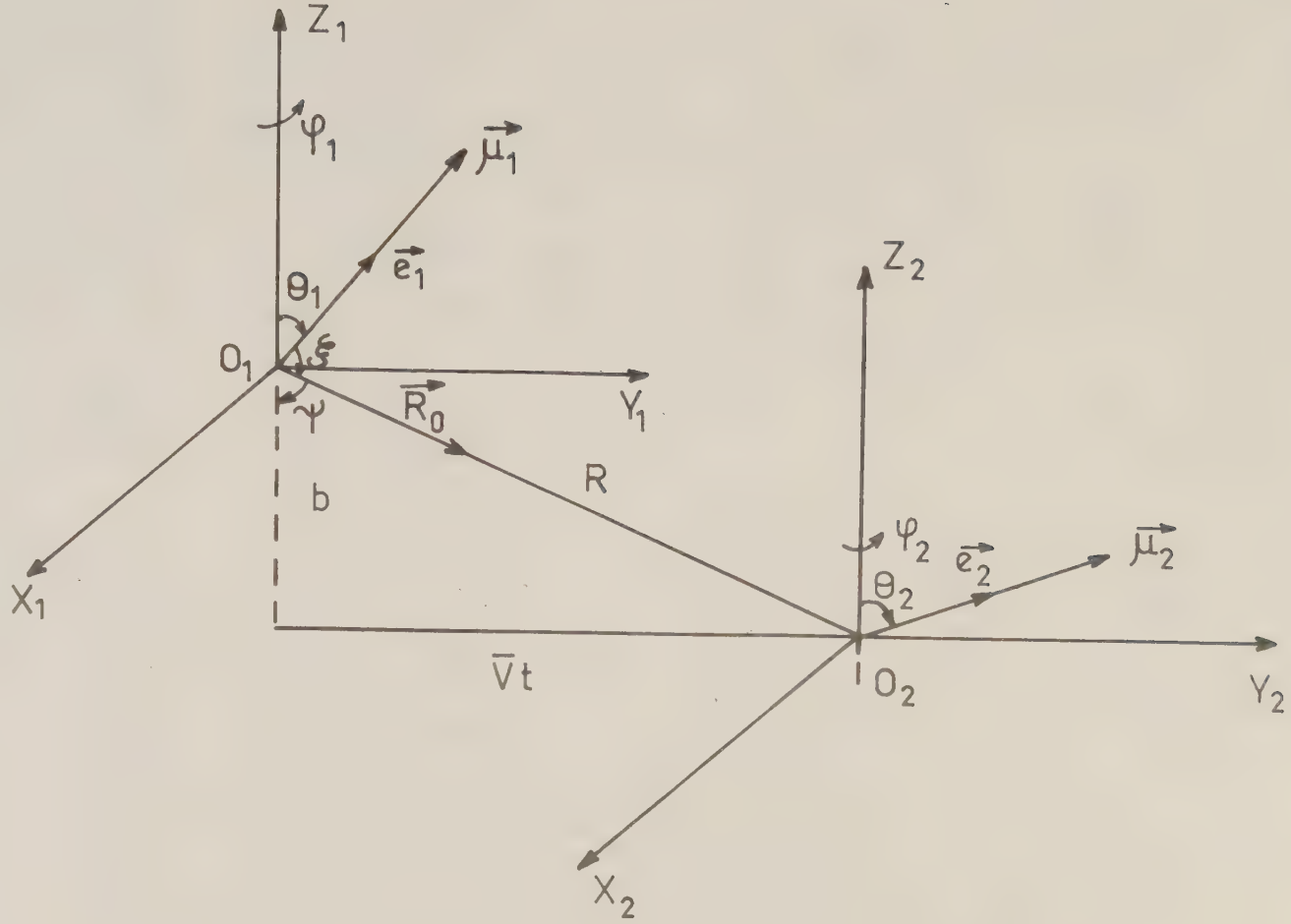
L'expression explicite de l'énergie de dispersion ne peut être atteinte facilement car elle nécessite la connaissance des énergies et fonctions d'onde des états excités des molécules. L'approximation d'UNSOLD et LONDON [61] souvent utilisée consiste à approcher le dénominateur du terme de dispersion par :

$$\frac{1}{E_\beta - E_\alpha + E_{\beta'} - E_{\alpha'}} \sim \frac{U_1 U_2}{U_1 + U_2} \frac{1}{(E_\beta - E_\alpha)(E_{\beta'} - E_{\alpha'})}$$

où U_1 et U_2 représentent les énergies de première ionisation des molécules active et perturbatrice.

L'énergie d'interaction totale peut être alors déterminée en fonction des orientations, de la distance et des différentes constantes des deux molécules. Les constantes utilisées pour l'énergie électrostatique sont les moments permanents : μ (dipôle) θ(quadrupôle) et éventuellement Ω (octupôle). Pour les

Figure 2 3


Z_1
φ_1
$\vec{\mu_1}$
$\vec{e_1}$
θ_1
O_1
ξ
ψ
$\vec{R_0}$
Y_1
X_1
b
R
Z_2
φ_2
$\vec{e_2}$
$\vec{\mu_2}$
θ_2
$\bar{V}t$
O_2
Y_2
X_2

énergies d'induction et de dispersion interviennent en plus des moments permanents la valeur moyenne de la polarisabilité définie à partir des composantes $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ par $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})$, le coefficient d'anisotropie de cette polarisabilité $\gamma = (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})/\alpha$, les coefficients $A_{//}$ et $A_{\perp}$ définis à partir du tenseur d'hyperpolarisabilité qui rendent compte de la non symétrie éventuelle de la distribution des charges dans la molécule

L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules linéaires (développée jusqu'aux termes en R^{-7} pour l'induction et la dispersion) a été donnée par ROBERT et Coll [58]. Nous ne présentons ici que les seules expressions considérées dans nos calculs : l'énergie électrostatique incluant l'octupôle et les énergies d'induction et de dispersion entre une molécule linéaire et un atome de gaz rare.

Les différentes expressions de V_{elec}, V_{ind} et V_{disp} obtenues en fonction des vecteurs unitaires $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$ et $\vec{R}_o$ respectivement portés par les moments dipolaires des molécules 1 (active) et 2 (perturbatrice) et par l'axe intermoléculaire (Figure 23) peuvent s'écrire sous la forme de sommes de termes tels que :

$$V_{elec} = V_{\mu_1\mu_2} + V_{\mu_1\theta_2} + V_{\theta_1\theta_2} + V_{\mu_2\theta_1} + V_{\mu_1 R_2} + V_{\mu_2 R_1} + V_{\theta_1 R_2} + V_{\theta_2 R_1} + V_{R_1 R_2}$$

$$V_{ind} = V_{\mu_1\alpha_2\mu_1} + V_{\mu_1\alpha_2\theta_1}$$

$$V_{disp} = V_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} + V_{\alpha_2 A_{1//}} + V_{\alpha_2 A_{1\perp}}$$

avec :

$$V_{\mu_1\mu_2} = \frac{\mu_1\mu_2}{R^3}\left[\vec{e}_1\vec{e}_2 - 3(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)\right]$$

$$V_{\mu_1\theta_2} = \frac{3}{2}\frac{\mu_1\theta_2}{R^4}\left[-(\vec{R}_0\vec{e}_1) - 2(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2) + 5(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2\right]$$

$$V_{\theta_1\theta_2} = \frac{3}{4}\frac{\theta_1\theta_2}{R^5}\left[1 - 5(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2 - 5(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2 + 2(\vec{e}_1\vec{e}_2)^2 - 20(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)(\vec{e}_1\vec{e}_2) + 35(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2\right]$$

$$V_{\mu_1\Omega_2} = \frac{1}{2}\frac{\mu_1\Omega_2}{R^5}\left\{5\left[3(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 7(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)\right](\vec{R}_0\vec{e}_2)^2 - 3\left[(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 5(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)\right]\right\}$$

$$V_{\theta_1\Omega_2} = \frac{5}{8}\frac{\theta_1\Omega_2}{R^6}\left[6(\vec{e}_1\vec{e}_2)^2(\vec{R}_0\vec{e}_2) + 6(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 42(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{e}_1\vec{e}_2) + 63(\vec{R}_0\vec{e}_2)^3(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2 - 21(\vec{R}_0\vec{e}_2)(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2 - 7(\vec{R}_0\vec{e}_2)^3 + 3(\vec{R}_0\vec{e}_2)\right]$$

$$V_{\Omega_1\Omega_2} = \frac{5}{4}\frac{\Omega_1\Omega_2}{R^7}\left[2(\vec{e}_1\vec{e}_2)^3 - 42(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)(\vec{e}_1\vec{e}_2) + 3(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 21(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 21(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 21(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2) + 189(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2(\vec{e}_1\vec{e}_2) - 231(\vec{R}_0\vec{e}_1)^3(\vec{R}_0\vec{e}_2) + 63(\vec{R}_0\vec{e}_1)^3(\vec{R}_0\vec{e}_2) + 63(\vec{R}_0\vec{e}_1)(\vec{R}_0\vec{e}_2)^3\right]$$

$$V_{\mu_1\alpha_2\mu_1} = -\frac{1}{2}\frac{\alpha_2\mu_1^2}{R^6}\left[1 + 3(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2\right]$$

$$V_{\mu_1\alpha_2\theta_1} = -6\frac{\mu_1\alpha_2\theta_1}{R^7}(\vec{R}_0\vec{e}_1)^3$$

$$V_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2\gamma_2} = -\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1\alpha_2}{R^6}\left[1 - \frac{1}{2}(\gamma_1+\gamma_2) + \frac{3}{2}\gamma_1(\vec{R}_0\vec{e}_1)^2 + \frac{3}{2}\gamma_2(\vec{R}_0\vec{e}_2)^2\right]$$

$$V_{\alpha_2 A_{1//}} = -3\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_2 A_{1//}}{R^7}(\vec{R}_0\vec{e}_1)^3$$

$$V_{\alpha_2 A_{1\perp}} = -2\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\frac{\alpha_1 A_{1\perp}}{R^7}\left[3(\vec{R}_0\vec{e}_1) - 2(\vec{R}_0\vec{e}_1)^3\right]$$

Les expressions de $V_{\mu_2\theta_1}$ et $V_{\mu_2\Omega_1}$ se déduisent de celles de $V_{\mu_1\theta_2}$ et $V_{\Omega_2\mu_1}$ par permutation des indices 1 et 2.

Il est nécessaire d'introduire une expression supplémentaire pour les forces répulsives résultant du recouvrement des fonctions d'onde électroniques des deux molécules. ARTMAN et GORDON (62)

ont proposé dans une étude du spectre microonde de l'oxygène une formule empirique pour cette énergie potentielle à court rayon d'action souvent dénommée énergie potentielle d'échange :

$$V_{ech} = A \exp\left(-\frac{R}{a}\right)\left[1 + 3\gamma_1 (\vec{R_0}\,\vec{e_1})^2\right]$$

a est le rayon d'action des forces d'échange déterminé plus ou moins empiriquement ; A est une constante déterminée en égalant l'énergie potentielle totale à l'énergie cinétique de translation $\frac{4}{\pi}kT$ lorsque R est égal à la distance minimale d'approche d du perturbateur (ou diamètre cinétique)

$$A = \frac{\exp\left(\frac{d}{a}\right)}{1+\gamma_1}\left[\frac{4}{\pi}kT + d^{-6}\left(2\alpha_2\mu_1^2 + \frac{3}{4}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}(2+\gamma_1)\alpha_1\alpha_2\right]\right.$$

Compte tenu des termes précédents, l'énergie potentielle intermoléculaire totale s'écrit :

$$V = V_{elec} + V_{ind} + V_{disp} + V_{ech}$$

Ce formalisme présente l'avantage d'être assez complet. Cependant l'approximation d'Unsöld et London utilisée pour l'énergie de dispersion s'applique surtout aux molécules légères. D'une façon générale les calculs réalisés pour différents couples moléculaires tels que HCl perturbé par les gaz rares (57) permettent de montrer que les contributions de dispersion déterminées par la méthode des perturbations sont inférieures à celles données par l'expérience. On peut ainsi, à l'exemple de GIRAUD et Coll. [39] remplacer systématiquement dans les expressions de l'énergie de dispersion le terme $\frac{3}{2}\frac{U_1U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha_2$ par le coefficient $4\varepsilon\sigma_0^6$ du potentiel

de Lennard - Jones où ε désigne l'énergie d'interaction minimum et σ_o la distance qui annule le potentiel. La contribution à l'énergie de dispersion est alors multipliée par un facteur variant de 1,5 à 3 selon la nature du perturbateur. Il faut néanmoins remarquer que la dépendance angulaire du précédent potentiel d'échange n'est pas compatible avec ce nouveau formalisme.

b) Formalisme de Tipping et Herman

Dans le cas de l'interaction entre une molécule diatomique et un atome de gaz rare, TIPPING et HERMAN [59] ont été amenés à considérer un formalisme semi-empirique plus cohérent que le précédent dans sa manière d'introduire les forces à court et à long rayon d'action.

BRABOV et Coll [63] puis BEN REUVEN et Coll. [64] ont montré les premiers que l'énergie d'interaction à longue distance provenant des forces d'induction et de dispersion pouvait être correctement représentée par expression de la forme :

$$V = -\frac{C_1(v)}{R^6} - \frac{C_2(v)}{R^6} P_2(\cos \xi)$$

où P_2 est un polynome de Legendre de degré 2 et ξ définit l'angle que fait le moment dipolaire de la molécule active avec la direction qui porte R (figure 23) ; $C_1(v)$ et $C_2(v)$ sont des facteurs dépendants de la vibration qui s'expriment en fonction de divers

paramètres moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité etc...). TIPPING et HERMAN [59] ont considéré que la partie isotrope de l'énergie d'interaction pouvait être décrite par un potentiel 6 - 12 de Lennard - Jones. Ils ont donc été amenés à poser pour la partie attractive :

$$C_6 = 4\varepsilon\sigma_0^6 \quad ; \quad C_8 = 4\varepsilon\sigma_0^6\gamma$$

γ étant l'anisotropie de la polarisabilité de la molécule active. De plus si l'on tient compte de la distance d_{mc} entre le centre de masse et le centre des charges négatives de la molécule active hétéronucléaire, il en résulte un terme supplémentaire en $P_1(\cos\xi)$ proportionnel à la dérivée par rapport à R du potentiel isotrope. La partie attractive de l'énergie potentielle d'interaction s'écrit alors :

$$V_{att} = -\frac{4\varepsilon\sigma_0^6}{R^6}\left[1 + 6\frac{d_{mc}}{R}P_1(\cos\xi) + \gamma_1 P_2(\cos\xi)\right]$$

Enfin ces auteurs ont supposé que d_{mc} a la même valeur quel que soit le type de forces considéré (à court ou à long rayon d'action) et que la dépendance augulaire est la même pour le potentiel attractif et répulsif. A partir du terme répulsif $4\varepsilon\sigma_0^{12}$ du potentiel de Lennard - Jones ils sont conduits à écrire :

$$V_{rep} = \frac{4\varepsilon\sigma_0^{12}}{R^{12}}\left[1 + 12\frac{d_{mc}}{R}P_1(\cos\xi) + \gamma_1 P_2(\cos\xi)\right]$$

En définitive l'énergie totale s'écrit :

$$V = \left(-\frac{4\sigma_0^6}{R^6} + \frac{4\varepsilon\sigma_0^{12}}{R^{12}}\right) + \left(-\frac{4\varepsilon\sigma_0^6}{R^7} + \frac{8\varepsilon\sigma_0^{12}}{R^{13}}\right) 6\, d_{mc} P_1(\cos\xi)$$
$$+ \left(-\frac{4\varepsilon\sigma_0^6}{R^6} + \frac{4\varepsilon\sigma_0^{12}}{R^{12}}\right)\gamma_1 P_2(\cos\xi) \qquad (32)$$

II Application au calcul des largeurs de raies

Nous ne préciserons que les étapes essentielles des calculs qui permettent d'obtenir les largeurs à partir de l'énergie potentielle intermoléculaire. Le lecteur trouvera une présentation plus détaillée dans les mémoires de P. ISNARD (65), C. BOULET (22) et M. GIRAUD (23).

L'énergie potentielle peut s'exprimer en fonction des harmoniques sphériques d'ordre k, Y_λ^k relatives aux deux molécules par la relation générale

$$V = \sum_\beta \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}}^{k_1 k_2} D_\beta(R,\psi)\, Y_{\lambda_1}^{k_1}(\theta_1,\varphi_1)\; Y_{\lambda_2}^{k_2}(\theta_2,\varphi_2) \qquad (33)$$

où β symbolise un type particulier d'interaction.

La dépendance temporelle du potentiel qui résulte du mouvement de translation des molécules est contenue dans les deux paramètres R et ψ qui déterminent la trajectoire. Si l'on admet une trajectoire rectiligne décrite à la vitesse constante $\bar{v}$ on a (figure 23) :

$$R = \sqrt{b^2 + \bar{v}^2 t^2} \qquad \sin\psi = \frac{\bar{v}t}{R} \qquad \cos\psi = \frac{b}{R}$$

La section efficace différentielle $S_2(b,v)$ est reliée aux éléments matriciels de l'opérateur collision P par les expressions(16)et(17). Ces éléments matriciels s'écrivent, en négligeant la dépendance vibrationnelle :

$$\langle m|P|n\rangle = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i\omega_{mn}t)\, \langle m|V(t)|n\rangle\, dt$$

$$= \sum_\beta \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | Y_{\lambda_1}^{k_1}(1)\, Y_{\lambda_2}^{k_2}(2) | j'_1 m'_1, j'_2 m'_2 \rangle\; {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2}a(k) \qquad (34)$$

avec :

$$ {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2} a(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega_{mn} t)\, {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2} D_{\beta}(t)\, dt \times \hbar^{-1} $$

et $k = \omega_{mn} \frac{b}{\bar{v}} = (\omega_{J_1 J_1'} + \omega_{J_2 J_2'}) \frac{b}{\bar{v}}$ (cas de la trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante $\bar{v}$).

Les éléments matriciels relatifs aux harmoniques sphèriques provenant de l'expression (33) s'écrivent :

$$ \langle J_1 m_1, J_2 m_2 \mid Y^{k_1}_{\lambda_1}(1)\; Y^{k_2}_{\lambda_2}(2) \mid J_1' m_1', J_2' m_2' \rangle $$

$$ = \langle J_1 m_1 \mid Y^{k_1}_{\lambda_1}(1) \mid J_1' m_1' \rangle \langle J_2 m_2 \mid Y^{k_2}_{\lambda_2}(2) \mid J_2' m_2' \rangle $$

Chacun de ces éléments peut s'exprimer en fonction de coefficients de CLEBSCH - GORDAN (66) du type $\langle J k 0 0 \mid J' 0 \rangle$ par la relation :

$$ \langle J_1 m_1 \mid Y^{k_1}_{\lambda_1} \mid J_1' m_1' \rangle = \left[\frac{(2J_1'+1)(2k_1+1)}{4\pi (2J_1+1)} \right]^{1/2} \times (J_1' k_1 0 0 \mid J_1 0)(J_1' k_1 m_1' \lambda_1 \mid J_1 m_1) $$

En portant les expressions (34) et (35) dans les relations (16) et (17), $S_2(b)$ s'écrit, compte tenu des propriétés de symétrie et de normalisation des coefficients de Clebsch - Gordan

$$ S_2(b)_{01} = \frac{1}{32\pi^2} \sum_{\beta\beta'} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2} a_{\beta}(k)\; {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2} a_{\beta'}(k) \sum_{J_1' J_2'} C^{k_1}_{J_1 J_1'} C^{k_2}_{J_2 J_2'} $$

$$ S_2(b)_{m} = -\left[\frac{(2J_1+1)(2J_\beta+1)}{16\pi^2} \right]^{1/2} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} (-1)^{k_1+\lambda_1+\lambda_2} C^{k_1}_{J_1 J_1} C^{k_1}_{J_\beta} \sum_{J_2'} C^{k_2}_{J_2 J_2'} W \sum_{\beta\beta'} {}^{k_1 k_2}_{\lambda_1 \lambda_2} \alpha_{\beta}(k)\; {}^{k_1 k_2}_{-\lambda_1 -\lambda_2} a_{\beta'}(k) $$

où $W = W\,(J_i J_f J_i J_f, {}^1 k_1)$ est un coefficient de Racah d'ordre 1 et les coefficients $C^k_{j'}$ sont définis par :

$$C^k_{j'} = |\langle j k\, o\, o | j' o \rangle|^2$$

Le terme $S_2(b)_{o,f}$ s'obtient en remplaçant dans l'expression de $S_2(b)_{o,i}$ l'indice i par l'indice f.

Les coefficients de Clebsch - Gordan qui apparaissent dans $S_2(b)$ m ne sont différents de zero que si $2J_i + k_1$ est pair. Dès lors seuls les éléments du potentiel qui font intervenir des harmoniques sphèriques de k_1 pair contribueront à $S_2(b)$ m.

Remarque : En considérant plusieurs types d'intéractions, il apparaît des termes croisés qui résultent de l'éventuelle non additivité des contributions de deux types différents d'interaction ($\beta \neq \beta'$). Ces termes croisés ont été mis pour la première fois en évidence par ROBERT et Coll. [58].

$S_2(b)$, somme de $S_2(b)_{o,i}$, $S_2(b)_{o,f}$ et $S_2(b)_m$, peut s'exprimer en une seule série de termes de la forme :

$$S_2(b) = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \beta\ \beta'}} {}^{k_1 k_2}S^{\beta}_{2\beta'}(b)$$

Les différents termes ${}^{k_1 k_2}S^{\beta'}_{2\beta}(b)$ ont été calculés et répertoriés par ROBERT et Coll. [58] pour les contributions électrostatiques

- dipôle - dipôle, dipôle - quadrupôle et quadrupôle - quadrupôle
- ainsi que pour les contributions à l'énergie de dispersion et d'induction (développée jusqu'en R^{-7}) d'un couple de molécules

linéaires. Les termes correspondant aux intéractions dipôle 1 - octupôle 2 et octupôle 2 - quadrupôle 1 ont été respectivement explicités dans les références (67) et (68).

Dans l'appendice A nous présentons l'ensemble des contributions électrostatiques à la section efficace différentielle incluant l'octupôle de la molécule active ou perturbatrice et dans l'appendice B les contributions dûes au formalisme de TIPPING et HERMAN (59) décrivant l'intéraction entre une molécule linéaire et un atome de gaz rare.

Le développement en série de la section efficace différentielle ou fonction d'interruption S(b) jusqu'au deuxième ordre est d'autant plus valable que le paramètre d'impact b est grand. Dans l'hypothèse de la trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante $\bar{v}$, on a obtenu au chapitre III

$$\sigma = \sum_{J_2} \sigma_{J_2} \rho_{J_2}$$

avec

$$\sigma_{J_2} = \int_0^\infty 2\pi b \, S_2(b) \, db \qquad (36)$$

Lorsque $b \to o$, $S_2(b) \to \infty$ et il est nécessaire d'introduire une approximation pour définir $S_2(b)$ aux faibles valeurs de b. Anderson admet que pour des paramètres d'impact inférieurs à une valeur critique bo pour laquelle $S_2(bo) = 1$, la radiation est complètement interrompu et $S_2(b < bo) = 1$.

L'expression (36) s'écrit alors :

$$\sigma_{J_2} = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^\infty 2\pi b \, S_2(b) \, db$$

Remarquons cependant que lorsque bo déterminé par $S_2(bo) = 1$ est de l'ordre de grandeur ou inférieur à la distance minimale d'approche d, l'approximation ci-dessus (cut-off d'Anderson) n'a plus de signification physique, le modèle de la trajectoire rectiligne

parcourue à vitesse constante étant de toute évidence inadéquat.

Compte tenu de l'approximation précédente, la demi-largeur s'écrit :

$$\gamma = \frac{N\bar{v}}{2c} b_o^2 \left[1 + \sum_{J_2} \rho_{J_2} \frac{1}{b_o^2} \int_{b_o}^{\infty} 2b\, S_2(b)\, db\right] \qquad (37)$$

$S_2(b)$ peut s'exprimer sous la forme générale d'une somme de termes tels que :

$$\frac{A_\alpha}{b^n}\left[\sum_{J_1 J_2} C_{J_1}^{k_1} C_{J_2}^{k_2} f_{\beta_n}(k) + \sum_{J_1 J_2} C_{J_1}^{k_1} C_{J_2}^{k_2} f_{\beta_n}(k) + D \sum_{J_2} C_{J_2}^{k_2} f_{\beta_n}(k)\right]$$

Les fonctions f(k) étant remplacées par les fonctions g(k) dans les termes d'induction et de dispersion.

Soit k_o la valeur de k lorsque b = bo, il vient :

$$\frac{k}{b} = \frac{\omega_{mn}}{\bar{v}} = \frac{k_o}{b_o}$$

En exprimant $S_2(b)$ sous la forme très simplifiée suivante :

$$S_2(b) = \sum_{n,\beta_n,\alpha} \frac{B_\alpha}{b^n} f_{\beta_n}(k)$$

et en effectuant dans l'intégrale de l'expression (37) le changement de variable b en k, on obtient :

$$\gamma = \frac{N\bar{v}}{2c} b_o^2 \left[1 + \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sum_{n,\beta_n,\alpha} \frac{k_o^{n-2}}{b_o^n} \int_{k_o}^{\infty} \frac{2 B_\alpha}{k^{n-1}} f_{\beta_n}(k)\, dk\right]$$

On est ainsi amené à poser :

$$F_{\beta_n}(k_o) = k_o^{n-2} \int_{k_o}^{\infty} 2 \frac{f_{\beta_n}(k)}{k^{n-1}} dk \quad \text{ou} \quad G_{\beta_n}(k_o) = k_o^{n-2} \int_{k_o}^{\infty} 2 \frac{g_{\beta_n}}{k^{n-1}} dk$$

La demi-largeur γ se calcule donc à partir de l'expression :

$$\gamma = \frac{N\bar{v}}{2c} b_o^2 \left[1 + \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sum_{n,\beta_n,\alpha} \frac{B_\alpha}{b_o^n} F_{\beta_n}(k_o)\right]$$

Les fonctions F(k) correspondant aux intéractions électrostatiques incluant l'octupôle de la molécule active et perturbatrice ainsi que les fonctions G(k) correspondant au formalisme de TIPPING et HERMAN [59] (sans dépendance vibrationnelle) sont respectivement données dans les appendices A et B.

Essais d'amélioration du modèle collisionnel

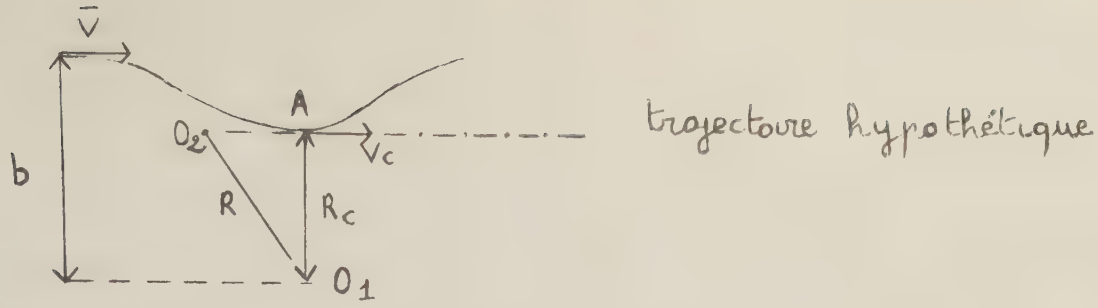
Par rapport aux deux hypothèses simplificatrices de la théorie : trajectoire rectiligne et vitesse relative constante, nous allons proposer un modèle de collision incluant dans une certaine mesure la courbure de trajectoire et un autre modèle où la distribution de Maxwell - Boltzmann de vitesses sera considérée.

a) Description non linéaire de la trajectoire

Il est certain que la molécule perturbatrice est déviée de manière sensible lorsqu'elle passe à proximité de la molécule active. Cette déviation dépend essentiellement du potentiel intermoléculaire isotrope. En effet, dans le cas le plus général de deux molécules linéaires, la valeur moyenne de l'énergie potentielle électrostatique sur toutes les orientations des deux molécules est nulle et on peu à priori décrire le mouvement de translation en considérant uniquement l'énergie potentielle 6 - 12 de Lennard - Jones :

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_o}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_o}{R}\right)^{6} \right] \qquad (38)$$

Afin de tenir compte de la modification de trajectoire, nous avons considéré le modèle collisionnel de TIPPING et HERMAN [59] pour des paramètres d'impact $b_o > \sigma_o$, la trajectoire non perturbée étant parcourue à vitesse constante $\bar{v}$. Pour $R \geqslant \sigma_o$, les forces correspondant à l'énergie potentielle de Lennard - Jones sont attractives et la courbure a le sens défini sur la figure ci-après :



En raison des puissances élevées en 1/R dans les contributions angulaires à l'énergie d'intéraction, celles-ci ne possèdent de valeurs appréciables qu'autour du point de plus courte approche A situé à la distance R_c de la molécule active O1. On considére alors que la molécule perturbatrice décrit une trajectoire rectiligne autour de A à la vitesse v_c. L'intégration sur le temps dans l'opérateur collision P (équation 15) peut être effectuée en écrivant que dans tout l'intervalle de temps $(-\infty, +\infty)$:

$$R(t) = \sqrt{R_c^2 + v_c^2 t^2}$$

Les formules usuelles de la conservation de l'énergie et du moment augulaire permettent de relier $\bar{v}$, b, v_c et R_c par l'intermédiaire du potentiel intermoléculaire isotrope $V(R_c)$ qui permet de décrire la trajectoire :

$$\bar{v}\, b = v_c R_c \quad ; \quad \left(\frac{b}{R_c}\right)^2 = 1 - \frac{2V(R_c)}{m\bar{v}^2} \qquad (39)$$

m étant la masse réduite du couple moléculaire considéré. La section efficace différentielle se déduit des relations précédemment établies en remplaçant dans celles-ci b par R_c et $\bar{v}$ par v_c. Le paramètre k s'écrit désormais :

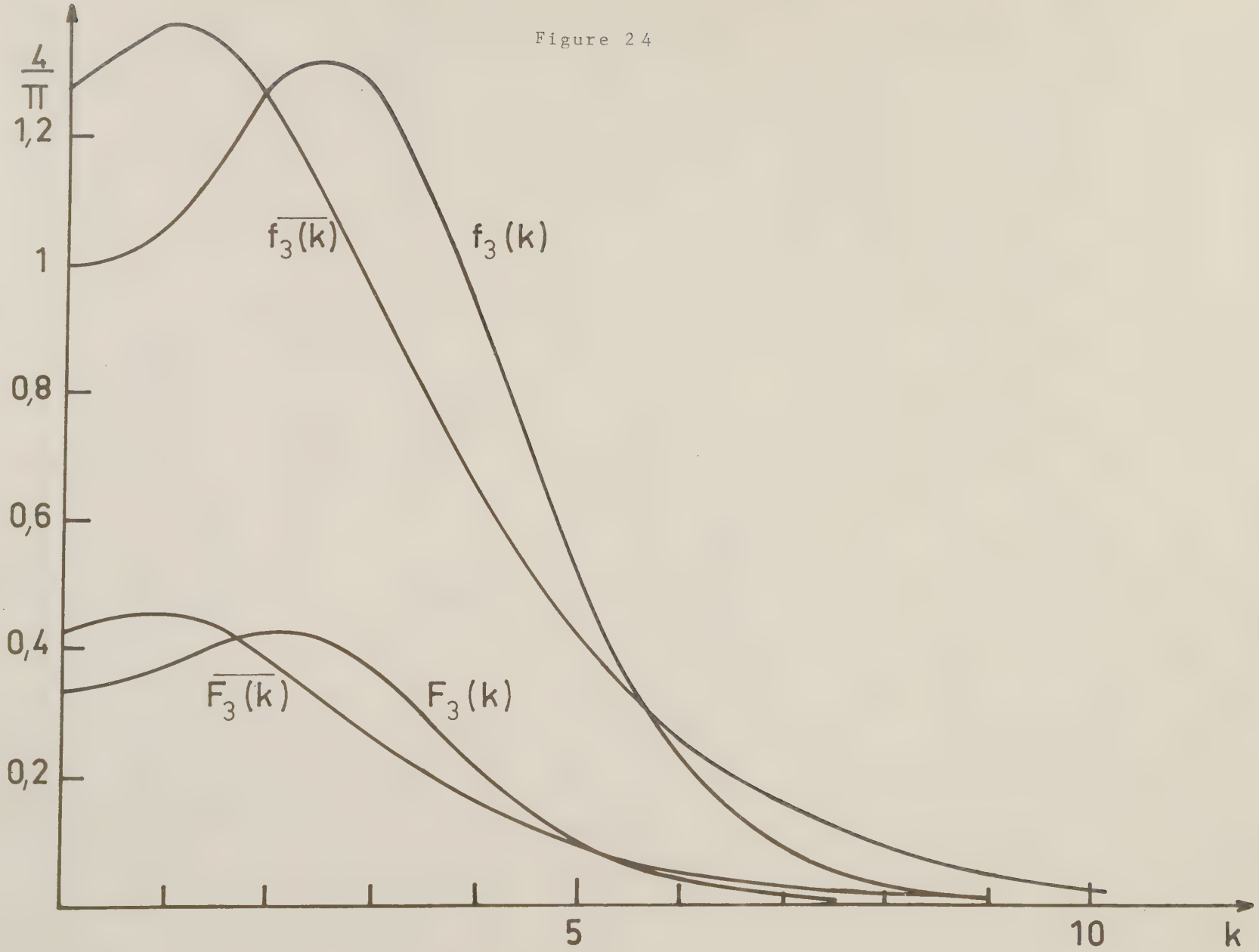
$$k = \frac{R_c}{v_c}\omega_{mn} = \frac{R_c^2}{\bar{v}\, b}\omega_{mn}$$

et la section efficace de collision devient :

$$\sigma_{J2} = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^{\infty} 2\pi b\, S_2(R_c, v_c)\, db \qquad (40)$$

Le calcul s'effectue donc en déterminant, dans une première étape, R_o valeur de R_c telle que $S_2(R_c, v_c) = 1$ ce qui nous permet de

Figure 24



déduire b_o à partir de la relation (39). Etant donné les puissances négatives élevées qui interviennent dans $S_2(r_c, v_c)$ on peut, avec une bonne approximation, calculer σ_{j2} par la formule :

$$\sigma_{j2} = \pi b_o^2 + \int_{R_o}^{\infty} 2\pi R_c \, S_2(R_c, \bar{v}) \, dR_c$$

Les résultats donnés par cette formule approchée sont très peu différents (écarts inférieurs à 1%) de ceux obtenus par intégration numérique de (40).

b) Moyenne sur les vitesses

Considérons l'expression (18) de la demi-largeur d'une raie. Elle peut encore s'écrire :

$$\gamma = \frac{N}{c} \sum_{j_2} p_{j_2} \int_o^{\infty} \left[\int_o^{\infty} v \, F(v) \, S_2(b, v) \, dv \right] b \, db$$

Lorsque la trajectoire rectiligne est parcourue à vitesse constante $\bar{v} = \left(\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}\right)^{1/2}$, l'intégrale entre crochets est égale à $\bar{v} \, S_2(b)$ et la demi-largeur s'écrit :

$$\gamma = \frac{N \bar{v}}{c} \sum_{j_2} p_{j_2} \int_o^{\infty} b \, S_2(b) \, db \qquad (41)$$

Considérons la fonction distribution des vitesses de Maxwell - Boltzmann :

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} m v^2\right) = \frac{32}{\pi^2} \frac{v^2}{\bar{v}^2} \exp\left(-\frac{4}{\pi} \frac{v^2}{\bar{v}^2}\right)$$

et la section efficace différentielle de la forme :

$$S_2(b, v) = \sum_{n, \beta_n, \alpha} \frac{B'_\alpha}{v^2 b^n} f_{\beta_n}(k')$$

avec

$$k' = \frac{b}{v} \omega_{mn}$$

En posant :

$$x = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{v}{\bar{v}}$$

on obtient :

$$k' = \frac{2k}{x\pi^{1/2}}$$

et l'expression de la demi-largeur devient alors :

$$\gamma = \frac{N\bar{V}}{c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty \sum_{n\,\beta_n\,\alpha} \left[\frac{8}{\pi} \int_0^\infty x\, f_{\beta_n}\left(\frac{2k}{x\pi^{1/2}}\right) \exp(-x^2)\, dx \right] \frac{b\,B'_\alpha}{\bar{v}^2\, b^n}\, db$$

On est ainsi amené à calculer de nouvelles fonctions $\overline{f(k)}$ telles que :

$$\overline{f(k)} = \frac{8}{\pi} \int_0^\infty x\, f\left(\frac{2k}{x\pi^{1/2}}\right) \exp(-x^2)\, dx$$

En posant :

$$\overline{S_2(b)} = \sum_{n,\beta_n,\alpha} \frac{B'_\alpha}{\bar{v}^2\, b^n}\, \overline{f_{\beta_n}(k)}$$

on aboutit à une expression de la demi-largeur analogue à (41) :

$$\gamma = \frac{N\bar{V}}{c} \sum_{J_2} \rho_{J_2} \int_0^\infty b\, \overline{S_2(b)}\, db$$

Pour tenir compte de la moyenne sur les vitesses, la trajectoire étant supposée rectiligne, il suffit donc de remplacer les fonctions f(k), F(k) et G(k) habituelles par de nouvelles fonctions moyennées $\overline{f(k)}$, $\overline{F(k)}$, $\overline{g(k)}$ et $\overline{G(k)}$. Ces fonctions ont été tabulées par CATTANI (69) pour les intéractions dipôle - dipôle, dipôle - quadrupôle et quadrupôle - quadrupôle. Nous les avons calculées numériquement pour l'ensemble des interactions considérées. Sur la figure (24) nous avons représenté les fonction $f_3(k)$, $\overline{f_3(k)}$, $F_3(k)$ et $\overline{F_3(k)}$ relatives aux interactions quadrupôle - quadrupôle. Les nouvelles fonctions ont un comportement plus satisfaisant que les précédentes aux faibles valeurs de k dans la mesure où elles se rapprochent plus d'une fonction idéale qui à notre sens devrait être maximale pour k = o c'est à dire lorsque le transfert d'énergie s'effectue intégralement.

Détermination des constantes ε, σ_o, d, $A_{1//}$, $A_{1\perp}$ et dmc

Les constantes de Lennard - Jones ε et σ_o relatives au couple de molécules active et perturbatrice qui interviennent dans

l'expression de l'énergie potentielle ont été évaluées par les relations :

$$\sigma_o = \frac{\sigma_{o1} + \sigma_{o2}}{2} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1 . \varepsilon_2}$$

où σ_{01} et ε_1 sont relatifs à CO et σ_{02} et ε_2 à la molécule perturbatrice.

La distance minimale d'approche d (ou diamètre cinétique) est déterminée en égalant l'énergie potentielle totale à l'énergie cinétique de translation soit :

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{4RT}{\pi} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_o}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_o}{d}\right)^{6} \right]$$

On obtient ainsi :

$$d = \sigma_o \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4RT}{\pi \varepsilon} \right)^{1/2} \right] \right\}^{-1/6}$$

BUCKINGHAM [56] a signalé la difficulté d'obtenir des résultats numériques satisfaisants pour les coefficients $A_{//}$ et $A_{\perp}$ difficulté inhérente à la méthode de perturbation utilisée. Néanmoins ROBERT et Coll. [57] ont obtenu par une méthode variationnelle une expression analogue à celle de Buckingham, mais dont l'évaluation numérique de ces coefficients est rendue possible car elle suppose la seule connaissance de l'état électronique fondamental de la molécule. Ainsi ces auteurs ont pu établir une correspondance entre les coefficients $A_{1//}$, $A_{1\perp}$ et $d_{1//}$ et $d_{1\perp}$ (70) qui déterminent la position des centres de dispersion par rapport au centre de masse de la molécule active perturbée par des atomes de gaz rares. Cette correspondance est la suivante :

$$A_{1//} = 2\, d_{1//}\, \alpha_1 \quad , \quad A_{1\perp} = \frac{3}{2}\, d_{1\perp}\, \alpha_1$$

Les coefficients $d_{1//}$ et $d_{1\perp}$ ont été calculés pour le couple CO - Ar à partir de la configuration électronique de chaque molécule du couple (44). On obtient ainsi :

$$d_{1//} = 0,685 \text{ Å} \quad , \quad d_{1\perp} = 0,018 \text{ Å}$$

d'où

$$A_{1//} = 2,67 \text{ Å}^4 \quad , \quad A_{1\perp} = 0,05 \text{ Å}^4$$

Il faut souligner que la détermination de ces coefficients n'est pas unique, car elle dépend un peu de la nature du perturbateur. Ainsi pour le couple CO - He, on obtiendrait :

$$A_{1//} = 2,13 \text{ Å}^4 \quad , \quad A_{1\perp} = 0,05 \text{ Å}^4$$

La distance d_{MC} entre le centre de masse et le centre de charges négatives de CO est, en première approximation, égale à la moyenne arithmètique de $d_{1//}$ et $d_{1\perp}$. On trouve ainsi, à partir des calculs effectués pour le couple CO - Ar, $d_{MC} = 0,35$ Å. Nous avons cependant préféré utiliser la valeur expérimentale $d_{MC} = 0,21$ Å obtenue par FRIEDMAN et KIMEL [71] qui conduit à de meilleurs résultats.

Calculs effectués

La première partie du travail a été consacrée au calcul des élargissements des raies de CO autoperturbé et perturbé par N_2, O_2, H_2, HCl NO et CO_2. L'énergie d'induction étant négligeable en raison du moment dipolaire très faible de CO ($\mu = 0,112$ D) nous n'avons d'abord considéré - en plus des termes électrostatiques qui sont largement prépondérants - que le seul terme en

R^{-6} de l'énergie de dispersion. Cependant afin d'introduire les forces répulsives à court rayon d'action, nous avons également utilisé l'expression du potentiel d'interaction proposé par TIPPING et HERMAN (59).

Dans le cas de l'autoélargissement des raies de CO pur, on discutera de l'influence de la courbure de trajectoire et de la moyenne sur les vitesses. En comparant les valeurs calculées et expérimentales des largeurs de raies, on tentera de déterminer le moment quadrupolaire de CO et des molécules perturbatrices. On montrera enfin que l'influence des moments électriques d'ordre supérieur au quadrupôle n'est nullement négligeable et permettrait de rendre compte de façon plus satisfaisante de la largeur des raies pour des valeurs de |m| élevées.

La deuxième partie du travail sera consacrée à l'élargissement des raies CO perturbé par l'argon et le xénon. Nous présenterons essentiellement les résultats obtenus à partir du formalisme de Tipping et Herman qui conduit à de meilleurs résultats que celui de Buckingham. Nous ferons également une étude quantitative de l'importance relative dans la section efficace différentielle $S_2(b)$ des différentes contributions au potentiel intermoléculaire.

III Calcul des largeurs de raies de CO autoperturbé et perturbé par N_2, O_2, H_2, HCl, NO et CO_2.

BENEDICT et HERMAN (72) ont été les premiers à appliquer la

théorie d'Anderson - Tsao - Curnutte pour calculer les largeurs des raies spectrales de l'oxyde de carbone. Récemment Tejwani puis Varanasi et Tejwani ont respectivement évalué les largeurs des raies de CO perturbé par N_2 et O_2 (43) ainsi que par CO_2 (73) en adoptant la valeur des moments quadrupolaires de CO, N_2, O_2 et CO_2 obtenue par BUCKINGHAM (56) à partir de la méthode de biréfringence. Cependant ces auteurs ont quasiment négligé l'énergie de dispersion et les résultats qu'ils ont obtenus pour les perturbateurs O_2 et CO_2 sont assez différents de nos résultats expérimentaux.

En plus de l'élargissement des raies de CO par les perturbateurs énumérés ci-dessus, nous nous sommes proposés de calculer les largeurs dûes aux couples CO - HCl, CO - NO et CO - H_2. Les données expérimentales qui nous ont servi de référence sont essentiellement celles des largeurs de raies de la bande 0→2. Rappelons que ces largeurs ont été mesurées avec une erreur relative dont nous avons estimé qu'elle ne dépassait pas 5%.

1) Méthode de Calcul

La demi-largeur d'une raie collisonnelle s'exprime par la relation :

$$\gamma = \frac{N\bar{v}}{2\pi c} \sum_{J_2} P_{J_2} \sigma_{J_2}$$

La densité de la population du niveau J_2 de la molécule perturbatrice peut s'écrire :

$$P_{J_2} = \frac{(2J_2+1)\, f(S_{J_2}) \exp(-E_{J_2}/kT)}{\sum_{J_2 S_{J_2}} (2J_2+1)\, f(S_{J_2}) \exp(-E_{J_2}/kT)}$$

$f(S_{j_2})$ qui représente le degré de dégénérescence des spins nucléaires peut prendre différentes valeurs selon la nature de la molécule perturbatrice. $f(S_{j_2})$ est égal à 1 pour CO et HCl ; à 0 si j_2 est impair et 1 si j_2 est pair pour O_2 et CO_2 ; à $3 + (-1)^{j_2}$ pour N_2 ; à $2 + (-1)^{j_2+1}$ pour H_2.

Dans le cas de NO qui possède deux sous états électroniques excités $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$, P_j s'exprime, en première approximation et en négligeant la constante de distorsion rotationnelle D par :

$$P_J = \frac{(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT}\left(B_0 J(J+1) - \frac{A}{2}\right)\right] + (2J'+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT}\left(B_0 J'(J'+1) + \frac{A}{2}\right)\right]}{\exp\left(\frac{hcA}{2kT}\right)\sum_J (2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{kT}B_0 J(J+1)\right] + \exp\left(-\frac{hcA}{2kT}\right)\sum_{J'}(2J'+1)\exp\left[\frac{hc}{kT}B_0 J'(J'+1)\right]} \quad (42)$$

Dans cette formule j = 1/2, 3/2, 5/2... j' = 3/2, 5/2, 7/2...; B_0 est la valeur moyenne des constantes rotationnelles B_{01} et B_{02} relatives aux deux sous bandes du niveau fondamental ; $\frac{A}{2}$ est défini à partir de la constante du couplage spin - orbite A_o par :

$$\frac{A}{2} = \frac{A_o}{2} - B_o = 59,884\ cm^{-1}$$

On a d'abord considéré les interactions électrostatiques dipôle - dipôle, dipôle - quadrupôle, quadrupôle - dipôle et quadrupôle - quadrupôle ainsi que le terme en R^{-6} de l'énergie de dispersion dont la contribution à $S_2(b)$ s'écrit avec des notations analogues à (58) :

$$^{2,0}S_2(b)^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2}_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2} = \frac{189\pi^2}{10240}\left[\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\gamma_1\frac{\alpha_1\alpha_2}{\hbar\bar{v}}\right]^2\frac{1}{b^{10}}M_{1D}(k) \quad (43)$$

Lorsque le paramètre d'impact b_0 obtenu en résolvant l'équation $S_2(b) = 1$ est supérieur à d nous avons utilisé la procédure de "cut off" employée par Anderson. La section efficace de collision s'écrit alors :

$$\sigma_{J_2} = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^{\infty} 2\pi b\, S_2(b)\, db \quad \text{pour} \quad b_o \geq d$$

Dans le cas contraire nous avons introduit arbitrairement les forces répulsives en posant $S_2(b<d) = 1$ de telle sorte que :

$$\sigma_{J_2} = \pi d^2 + \int_{d}^{\infty} 2\pi b\, S_2(b)\, db \quad \text{pour} \quad b_o < d$$

Nous avons ensuite tenu compte du formalisme de TIPPING et HERMAN [59] dans lequel, rappelons le, les forces répulsives sont considérées. L'effet vibrationnel ayant été négligé seule la partie anisotrope suivante :

$$V(R,\xi) = 6\, d_{MC}\left(-\frac{4\varepsilon\sigma_0^6}{R^7} + \frac{8\varepsilon\sigma_0^{12}}{R^{13}}\right) P_1(\cos\xi) + \gamma_1\left(-\frac{4\varepsilon\sigma_0^6}{R^6} + \frac{4\varepsilon\sigma_0^{12}}{R^{12}}\right) P_2(\cos\xi) \qquad (44)$$

contribue à l'élargissement des raies. Les différentes contributions de ce formalisme à $S_2(b)$, explicitées dans l'appendice B, ont été ajoutées aux contributions électrostatiques. Ce formalisme est évidemment incomplet puisqu'il ne décrit que les intéractions entre une molécule linéaire et un atome de gaz rare. Cependant par analogie avec la fonction d'interruption $S_2(b)$ obtenue à partir du formalisme de BUCKINGHAM [58] dont les termes - autres qu'électrostatiques - les plus importants sont ceux pour lesquels la molécule perturbatrice est traitée comme un atome de gaz rare, nous pensons que ce potentiel constitue une bonne approximation d'un potentiel de LENNARD - JONES plus complet [70] décrivant l'interaction entre deux molécules linéaires.

Enfin pour les couples moléculaires CO - CO et CO - NO on a tenu compte du moment octupolaire de la molécule active et de la molécule perturbatrice, les contributions électrostatiques dipôle - octupôle, quadrupôle - octupôle et octupôle - octupôle étant explicitées dans l'appendice A.

2) Méthode de détermination du moment quadrupolaire

Nous avons adopté le mode de détermination du moment quadrupolaire décrit par GIRAUD et Coll. [74]. La condition de réson ance ($k = o$) permet de définir le nombre quantique J_1 repérant le niveau

de l'état initial de la molécule active pour lequel chacune des contributions à l'énergie potentielle présente un maximum d'influence sur l'élargissement des raies soit :

$$J_1 \sim \frac{B_2}{B_1} \frac{k_2}{k_1} J_{2\,max} \qquad (45)$$

Dans cette relation k_1 et k_2 qui représentent l'ordre des harmoniques sphèriques repérant les molécules 1 et 2 peuvent prendre les valeurs 0, 1, 2 ou 3 selon l'interaction considérée, $J_{2\,max}$ se rattache au niveau le plus peuplé de la molécule perturbatrice.

Nous avons donc déterminé le moment quadrupolaire de CO puis celui des molécules perturbatrices de façon à faire coïncider les valeurs calculées avec les valeurs expérimentales des largeurs de raies qui sont le plus influencées par la contribution quadrupôle-quadrupôle. Cette contribution est dans la majorité des cas, exception faite du perturbateur HCl, largement prédominante. De plus l'énergie de dispersion étant prépondérante pour $J_1 = 0$, puisque les contributions de $S_2(b)$ correspondant à cette énergie sont en $k_2 = 0$, la comparaison entre valeurs expérimentales et calculées de la largeur des raies de $|m|$ faible nous permettra de tirer d'éventuelles conclusions sur chacun des formalismes de dispersion utilisé.

3) Résultats :

a) Largeur des raies de CO pur

Le niveau le plus peuplé de CO correspondant (à la température

ordinaire) à J_2 max = 7, son moment quadrupolaire est prépondérant dans la région des nombres quantiques |m| centrée en |m| = 7 ou 8 (il intervient à plus de 95% à l'élargissement de ces raies). Nous avons donc tenté de faire coïncider les valeurs calculées avec les valeurs expérimentales des largeurs relatives à |m| compris entre 6 et 10 et pour cela nous avons d'abord considéré un moment quadrupolaire de CO égal à 2,15 D Å . Cette valeur est inférieure à celle obtenue par biréfringence optique (56) (θ = 2,5 D Å). Il faut cependant souligner que nos calculs se référant aux largeurs des raies de la bande 0→2, nous déterminons en fait une valeur comprise entre celle du moment quadrupolaire relatif au niveau v = o et celle du moment quadrupolaire relatif au niveau v = 2 de la molécule active.

Un premier calcul tenant compte uniquement des interactions électrostatiques dipolaires et quadrupolaires conduit à des demi-largeurs γ_o (rapportées à 1 atm) trop faibles pour |m|<6(tableau 24 colonne 1). Ces demi-largeurs sont encore trop faibles (colonne 2) lorsqu'on introduit dans la fonction $S_2(b)$ le terme de dispersion $^{2,0}S_2(b)^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2}_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2}$ (cf expression 43). Cependant l'accord est nettement amélioré (colonne 3) si l'on remplace dans ce terme $(3/2)\left[U_1U_2/(U_1+U_2)\right]\alpha_1\alpha_2$ par le coefficient $4\varepsilon\sigma_o^6$; cette opération équivaut à tenir compte du terme $-4\varepsilon(\sigma_o^6/R^6)\gamma_1 P_2(\cos\xi)$ de l'expression (44) du formalisme de Tipping et Herman . Ainsi les résultats des colonnes 1, 2, 3 du tableau 24 montrent clairement que la contribution de l'énergie de dispersion permet de mieux rendre compte de la largeur des raies de |m| faible.

La courbure de trajectoire a été introduite en utilisant un potentiel isotrope 6 - 12 de Lennard - Jones pour décrire le mouvement

de translation. En considérant la contribution précédente à l'énergie de dispersion, le moment quadrupolaire de CO le plus adéquat est alors égal à 1,70 D Å (colonne 4), valeur qui manifestement est trop faible. Il semble donc que ce potentiel 6 - 12 soit inadéquat et que pour des paramètres d'impact $b_o > \sigma_o$ le terme répulsif $4\varepsilon(\sigma_o/Rc)^{12}$ (cf. expression 38) soit sous-estimé par rapport au terme attractif $-4\varepsilon(\sigma_o/Rc)^6$. Nous supposerons par la suite uniquement des trajectoires collisionnelles rectilignes.

La considération de la moyenne sur les vitesses à partir de la fonction de distribution de Maxwell - Boltzmann ne conduit pas à des résultats (colonne 5 a) très différents de ceux obtenus à partir de la vitesse relative moyenne des deux molécules (colonne 3). Néanmoins les valeurs calculées sont un peu plus proches, à |m| élevé, des valeurs expérimentales. Cette distribution des vitesses sera par la suite systématiquement prise en considération.

Les résultats obtenus en colonne 6b à partir du formalisme complet de Tipping et Herman (cf. expression 44) avec θ(CO) = 2,10D Å (au lieu de 2,15 D Å précédemment) sont un peu plus satisfaisants à |m| élevé. Remarquons que le problème du "cut off" relatif aux intéractions à court rayon d'action ne se pose plus puisque b_o (déterminé par $S_2(b) = 1$) est toujours supérieur à d en raison de la contribution des forces de répulsion à l'énergie potentielle.

Sur la figure (25) nous avons représenté les résultats donnés en colonne 5 a (courbe a) et 6 b (courbe b). Il apparait que les valeurs calculées de γ_o décroissent plus vite avec |m| que les valeurs expérimentales, la contribution du potentiel répulsif de Tipping et Herman ne suffisant pas à interpréter les largeurs à |m| élevé.

Figure 25

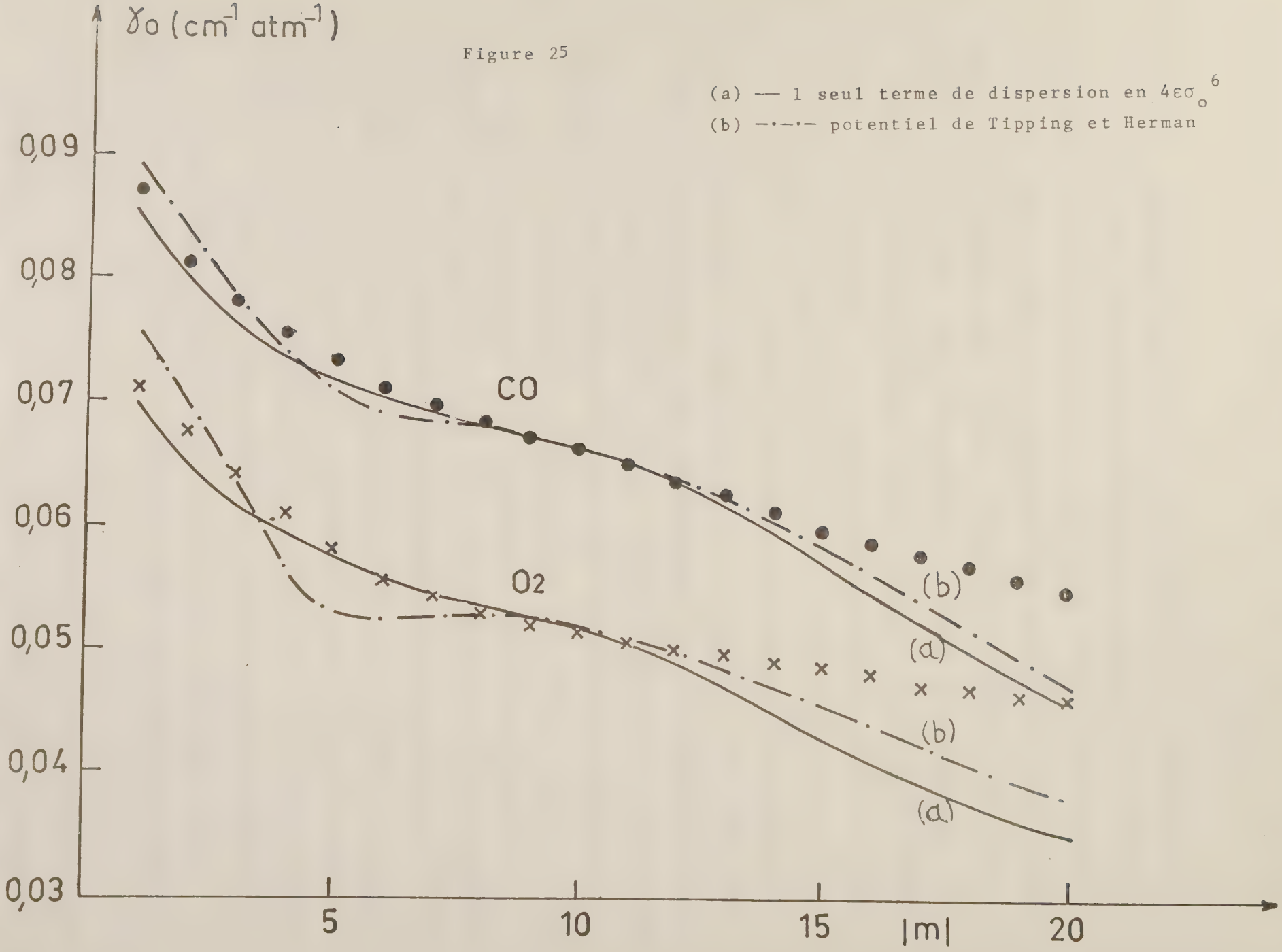
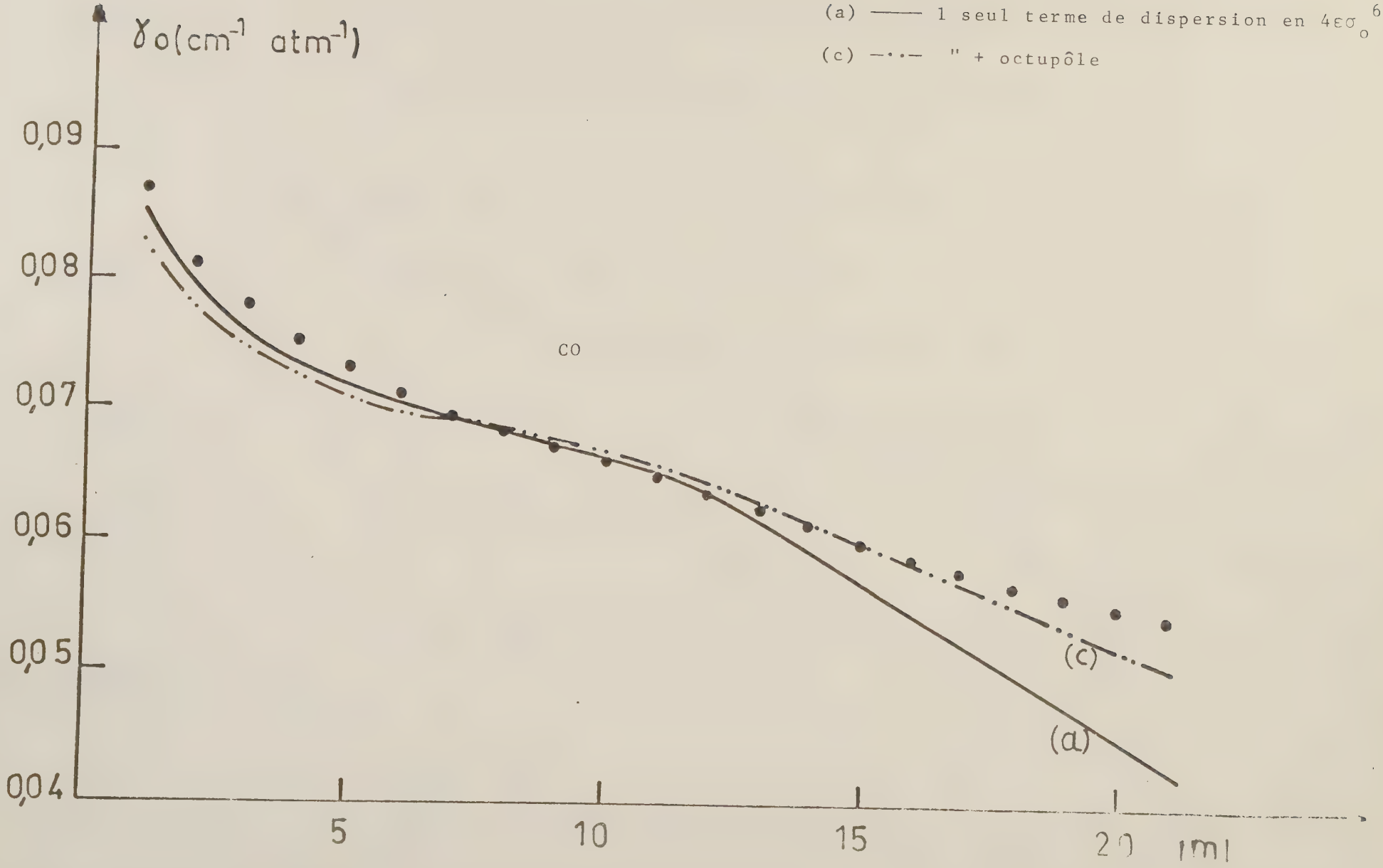

γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
(a) — 1 seul terme de dispersion en 4εσo⁶
(b) —·—·— potentiel de Tipping et Herman
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
CO
O2
(b)
(a)
(b)
(a)
5
10
15
|m|
20

TABLEAU 24

Demi-largeur des raies de CO exprimée en mK/atm.

|m|	valeurs expérimentales (BANDE 0 →2)	1	2	3	4	5a	6b	7c
1	87	81,2	82	85,4	88,1	85,3	89,2	83,1
2	81,3	76,9	77,5	79,8	82,8	78,8	82,9	77,5
3	78	75	75,3	77	79,7	75,8	78,5	74,9
4	75,3	73	73,2	74,3	76,6	73,2	73,7	72,8
5	73,1	70,9	71	71,7	73,4	71,2	70,3	71,1
6	71,1	69,2	69,3	69,6	70,3	70	68,8	70
7	69,5	68,2	68,2	68,4	68,1	69	68,1	69,3
8	68,2	67,6	67,6	67,7	66,4	68,3	67,6	68,6
9	67	67	67	67,1	64,4	67,5	66,9	67,9
10	65,8	66,2	66,2	66,3	62,2	66,5	66,1	67,1
11	64,8	65	65	65,1	60	65,2	64,9	66
12	63,6	63,4	63,4	63,4	57,8	63,6	63,5	64,8
13	62,4	61,3	61,3	61,4	55,6	61,7	61,9	63,4
14	61,1	59	59	59	53,3	59,5	60	61,8
15	59,9	56,5	56,5	56,5	51	57,1	58	60,2
16	58,7	53,9	53,9	53,9	48,7	54,7	55,9	58,6
17	57,7	51,3	51,3	51,4	46,6	52,2	53,7	57
18	56,8	48,9	48,9	48,9	44,6	49,8	51,5	55,4
19	55,9	46,6	46,6	46,6	42,8	47,6	49,4	53,8
20	55	44,5	44,5	44,5	41,2	45,5	47,4	52,4

Figure 26


(a) —— 1 seul terme de dispersion en $4\varepsilon\sigma_o^6$
(c) —··— " + octupôle
$\gamma_o(cm^{-1}\ atm^{-1})$
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
CO
(c)
(a)
5
10
15
20
ml

Les résultats obtenus en colonne 7 C (représentés par la courbe C de la figure 26) avec une valeur raisonnable des moments octupolaire (θ = 4 D Å ^{2}) et quadrupolaire (θ = 2 D Å) de CO doivent être comparés à ceux de la colonne 5 a (figure 25 courbe a) puisque nous avons considéré dans ces deux calculs la même contribution à l'énergie de dispersion. Si l'accord avec les résultats expérimentaux est un peu moins satisfaisant à |m| faible (ce qui n'est guère préoccupant puisque les largeurs dépendent alors essentiellement de l'énergie de dispersion) il est par contre nettement amélioré pour |m| > 12. Il faut souligner également que le "cut off" d'Anderson a été systèmatiquement utilisé, le paramètre d'impact b_o étant toujours supérieur à d.

Les principales caractéristiques des calculs qui ont conduit aux résultats figurant dans les colonnes 1 à 7 du tableau 24) sont respectivement précisées dans les colonnes 1 à 7 du tableau (25). Nous ne retiendrons par la suite que les processus de calcul relatifs aux colonnes a, b et éventuellement c du tableau (25) qui seront dénotés calcul (a), calcul (b) et calcul (c) pour lesquels nous utiliserons respectivement les constantes moléculaires des lignes (a), (b) et (c) du tableau (26). Ces processus peuvent être schématisés ainsi :

- calcul (a) : un seul terme de dispersion en $4 \varepsilon \sigma_o^6$
- calcul (b) : formalisme de Tipping et Herman
- calcul (c) : un seul terme de dispersion en $4 \varepsilon \sigma_o^6$ et interactions octupolaires.

En plus de la molécule CO, seules les molécules NO et HCl

TABLEAU 25

Caractéristiques des calculs relatifs au tableau 24

	1	2	3	4	5a	6b	7c
Un seul terme de dispersion	0	1	1	1	1	0	1
$4\varepsilon\ \sigma_o^6$	0	0	1	1	1	0	1
Moyenne sur les vitesses	0	0	0	0	1	1	1
Courbure de trajectoire	0	0	0	1	0	0	0
Potentiel de Tipping et Herman	0	0	0	0	0	1	0
Octupôle	0	0	0	0	0	0	1

1 = utilisé ; 0 = non utilisé

TABLEAU 26

Constantes moléculaires utilisées T = 300°K , P = 1 atm

		CO	N_2	O_2	H_2	HCℓ	NO	CO_2
	μ(D)	0,112	0	0	0	1,07	0,158	0
	B_o^*(cm^{-1})	1,9225	1,99	1,4377	59,322	10,4404	1,6961	0,3902
	D (cm^{-1})	$6,1.10^{-6}$	$5,8.10^{-6}$	-	$4,7.10^{-2}$	$5,28.10^{-4}$	$5,6.10^{-6}$	$12,8.10^{-8}$
	α ($Å^3$)	1,95	1,76	1,60	0,79	2,63	1,72	2,75
	γ	0,167	0,176	0,239	0,094	0,094	-	0,257
	U(eV)	14,013	-	-	15,422	-	-	-
	ε/k(°K)	100	95	117	29	360	91	190
	σ_o(Å)	3,76	3,70	3,58	2,87	3,30	3,60	4,10
(a)	θ(D Å)	2,15	1,80	1,25	0,40	3,50	2,10	3,75
(b)	d M c	0,21	0	0	0	-	-	0
	θ(D Å)	2,10	1,80	1,20	-	3,50	1,90	3,75
(c)	θ(D Å)	2	-	-	-	-	1,90	-
	Ω(D $Å^2$)	4	-	-	-	-	4	-

Les paramètres ε/k, γ et σ_o sont tirés de la référence |76| ; les potentiels d'ionisation U et les constantes rotationnelles B et D sont tirés de la référence |77| ; les moments dipolaires de CO, NO et HCℓ sont donnés dans la référence |74|

* Les largeurs étant calculées pour la transition 0 → 2 de CO, nous avons également considéré la constante rotationnelle B_2(CO) = 1,8875 cm^{-1}.

possèdent un moment octupolaire ; cependant le calcul (c) n'a été effectué que pour le couple CO - NO dans le but de rendre compte de façon plus satisfaisante des largeurs de raies à |m| élevé. Pour déterminer le moment quadrupolaire θ_2 des molécules perturbatrices (à partir du critère d'influence maximale de la contribution $\theta_1 - \theta_2$) nous adopterons dans le calcul (a) θ_1 = 2,15 D Å , dans le calcul (b) θ_1 = 2,10 D Å et dans le calcul (c) θ_1 = 2 D Å . Nous obtiendrons ainsi dans le cas général (calculs (a) et (b)) deux valeurs de θ_2 que l'on pourra comparer entre elles et à celles données par d'autres auteurs. Remarquons qu'une incertitude de 5% sur les valeurs expérimentales de référence entraine une erreur relative d'environ 5% sur les valeurs de θ_1 et de 10% sur celles de θ_2.

b) Largeur des raies de CO perturbé par N_2

Nous avons comparé, dans la région d'efficacité maximale de la contribution $\theta_1 - \theta_2$ définie par |m| ~ 7, les valeurs calculées aux valeurs expérimentales des largeurs relatives aux bandes 0→1 et 0→2 qui diffèrent quelque peu (fig. 27). Dans les calculs (a) et (b) (tableau 27) il faut considérer la même valeur du moment quadrupolaire de l'azote : θ_2 =1,80 D Å , valeur qui concorde avec celle déterminée à partir de la largeur des raies spectrales de CO_2 perturbé par N_2 en l'occurence θ_2 = 1,75 D Å . Cette valeur est néanmoins supérieure à celle obtenue par biréfringence (56) : $\theta(N_2)$ = 1,50 D Å .

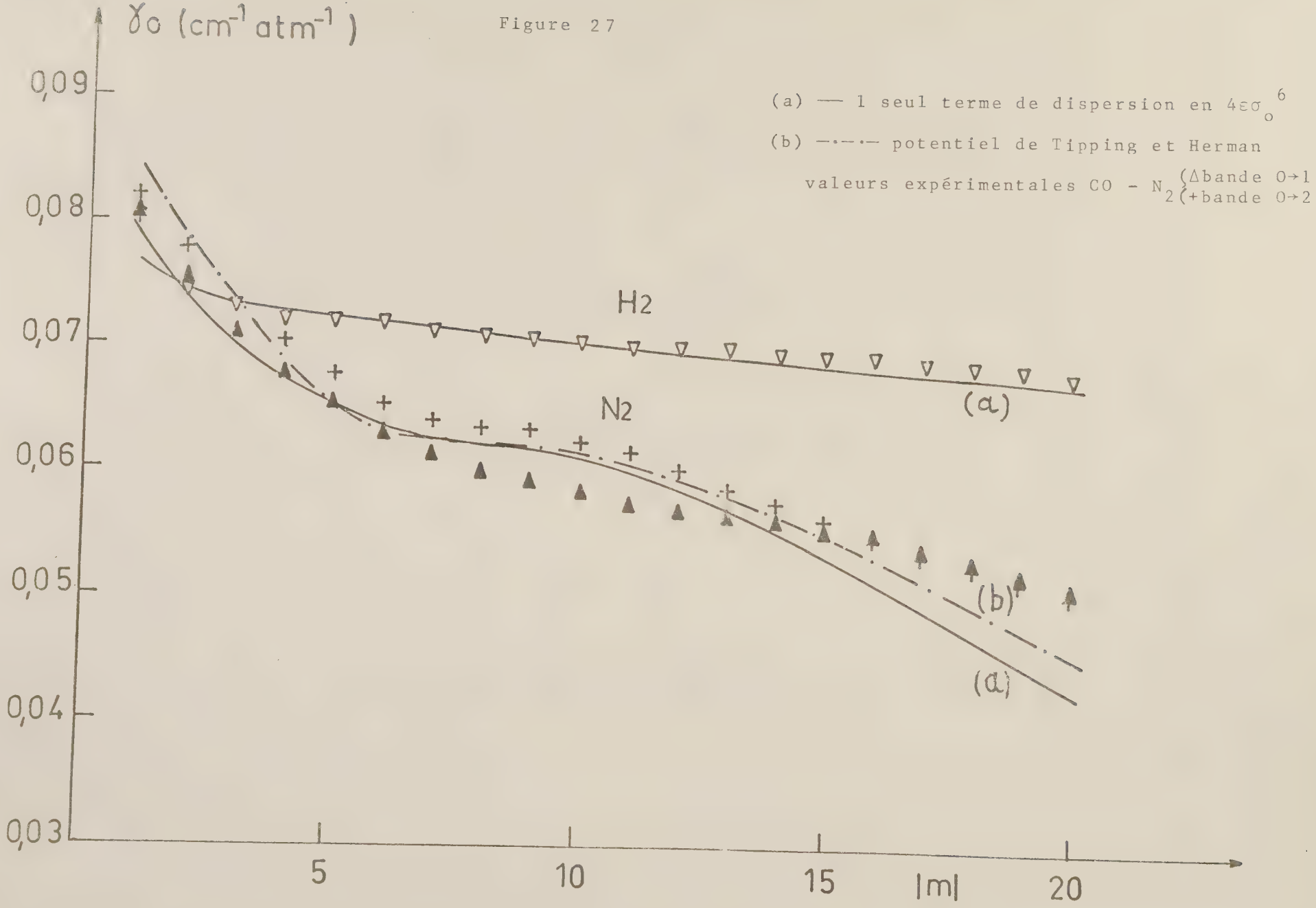
TABLEAU 27

Demi-largeur des raies de CO perturbé par N_2 exprimée en mK/atm.

VALEURS EXPERIMENTALES

|m|	bandes 0 → 1	0 → 2	(a)	(b)
1	80,6	81,7	78,8	84,5
2	75,4	76,8	72,7	78,3
3	71,2	73,1	69,7	73,2
4	68	70	67,2	67,5
5	65,4	67,3	65,2	64,2
6	63,2	65,2	63,8	62,9
7	61,6	64	63	62,5
8	60,2	63,5	62,4	62,4
9	59,2	63	61,8	62,1
10	58,3	62,4	61	61,6
11	57,7	61,4	60	60,7
12	57,3	60,1	58,7	59,7
13	56,9	58,7	57,1	58,3
14	56,4	57,4	55,2	56,8
15	55,8	56,1	53,2	55,1
16	55,1	54,9	51,1	53,3
17	54,1	53,8	49	51,4
18	53	52,6	46,9	49,5
19	52.	51,5	44,9	47,6
20	50,8	50,5	43,1	45,8

Figure 27



(a) — 1 seul terme de dispersion en $4\varepsilon\sigma_o^6$

(b) —·—·— potentiel de Tipping et Herman

valeurs expérimentales CO - N_2 {Δbande 0→1 / +bande 0→2

C) Largeur des raies de CO perturbé par O_2

La valeur du moment quadrupolaire que l'on doit considérer dans les calculs (a) et (b) pour rendre mieux compte des résultats expérimentaux dans la région définie par $m \sim 7$, respectivement 1,25 D Å et 1,20 D Å est très supérieure à celle déterminée par BUCKINGHAM [56] à partir de la méthode de biréfringence : θ_2 = 0,40 D Å (tableau 28). Il est cependant possible que l'énergie de dispersion du couple CO - O_2 ne soit plus négligeable devant l'énergie électrostatique et en tenant compte de termes de dispersion négligés, on pourrait déterminer à partir de nos résultats expérimentaux une valeur du moment quadrupolaire de l'oxygène plus faible. Remarquons néanmoins que la valeur $\theta(O_2)$ = 1,20 D Å a été obtenue par CATTANI [78] à partir de la mesure des largeurs de raies purement rotationnelles de l'oxygène.

Soulignons enfin l'amélioration très nette, à |m| élevé, des largeurs résultant du calcul (b) (fig. 25 courbe b), amélioration dûe à la partie répulsive du potentiel de TIPPING et HERMAN [5

d) Largeur des raies de CO perturbé par H_2

Le calcul (b) conduit à des résultats trop élevés quelle que soit la valeur du moment quadrupolaire de H_2 adoptée (les résultats du tableau 29 b ont été obtenus avec $\theta(H_2)$ = o). Cependant à l'aide du calcul (a) nous obtenons avec $\theta(H_2)$ = 0,40 D Å une coïncidence quasi parfaite avec les résultats expérimentaux (fig. 27). De plus

TABLEAU 28

Demi-largeur des raies de CO perturbé par O_2 exprimée en mK/atm.

|m|	valeurs expérimentales	(a)	(b)
1	70,9	69,9	75,8
2	67,3	64,4	70,2
3	63,8	61,5	63,2
4	60,6	59	56,4
5	57,8	57	52,8
6	55,5	55,6	52,1
7	53,9	54,4	52,3
8	52,8	53,4	52,5
9	51,8	52,4	52,3
10	50,9	51,2	51,8
11	50,3	49,7	51
12	49,7	48,1	50
13	49,4	46,2	48,7
14	49	44,4	47,3
15	48,4	42,5	45,9
16	47,8	40,7	44,3
17	47,2	39,1	42,8
18	46,7	37,6	41,3
19	46,3	36,4	39,9
20	45,9	35,3	38,6

si l'on tient compte de l'expression (43) du terme de dispersion ${}^{2,0}S_2(b)^{\alpha_1\gamma_1\alpha_2}_{\alpha_1\gamma_1\alpha_2}$ (les potentiels d'ionisation U_1 et U_2 étant donnés dans le tableau 26), la valeur du moment quadrupolaire de l'hydrogène qui permet d'obtenir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux θ_2 = 0,6 D Å (tableau 29 colonne d) concorde assez bien avec celle calculée à partir d'une méthode d'orbitales moléculaires (79) ou de biréfringence optique (56) (respectivement 0,626 D Å et 0,651 D Å).

De l'ensemble des calculs effectués, on peut donc mettre en évidence la grande sensibilité des résultats à l'énergie de dispersion et conclure à l'alternative suivante :

1) Dans le cas de ce perturbateur très léger, l'approximation d'UNSOLD et LONDON [61] est valable.

2) La longueur d'onde associée au mouvement du perturbateur n'étant pas négligeable devant le diamètre cinétique du couple CO - H_2, seul un traitement quantique du mouvement de translation permettrait d'obtenir un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux.

e) Largeur des raies de CO perturbé par HCl

Nous avons adopté μ (HCl) = 1,07 D et θ (HCl) = 3,50 D Å , valeurs déterminées à partir des largeurs de raies de HCl pur (80). Les interactions électrostatiques du couple CO - HCl étant très importantes, la contribution de l'énergie de dispersion n'a qu'une influence relativement faible sur l'élargissement des raies

TABLEAU 29

Demi-largeur des raies de CO perturbé par H_2 exprimée en mK/atm.

|m|	valeurs expérimentales	(a)	(b)	(d)
1	80,6	76,9	87,3	78,4
2	74,5	74,6	86,2	75,9
3	72,9	73,9	85,1	75,5
4	72,3	73,4	84	75,2
5	71,9	72,9	82,9	74,8
6	71,6	72,4	81,9	74,4
7	71,3	71,9	80,8	73,9
8	71	71,4	80	73,4
9	70,7	70,9	79,4	72,9
10	70,4	70,4	78,9	72,3
11	70,2	69,9	78,5	71,8
12	69,9	69,5	78,2	71,3
13	69,7	69,1	78,1	70,8
14	69,5	68,8	78,1	70,3
15	69,2	68,5	78,1	69,9
16	69	68,2	78,1	69,5
17	68,7	67,9	78,1	69,1
18	68,5	67,7	78,3	68,8
19	68,2	67,5	78,5	68,5
20	67,7	67,4	78,6	68,3

(tableau 30). Quelle que soit cette contribution, les valeurs calculées des demi-largeurs γ_o sont supérieures aux données expérimentales (fig. 28), l'écart pouvant atteindre 7 mk.

Si nous éliminons pour cause de ce désaccord d'une part l'imprécision de nos valeurs expérimentales et d'autre part la surestimation des contributions $\theta_1 - \mu_2$ (prépondérante pour $|m| \sim 8$) et $\theta_1 - \theta_2$ (prépondérante pour $|m| \sim 16$) à partir des valeurs de μ et θ adoptées, seule la considération d'un effet vibrationnel permettrait d'obtenir des résultats satisfaisants. On peut en effet imaginer au cours d'une collision un transfert d'énergie vibrationnelle du type :

$$CO(v=2) + HCl(v=0) \rightarrow CO(v=0) + HCl(v=2)$$

dont on devrait tenir compte dans les calculs.

f) Largeur des raies de CO perturbé par NO

Les calculs sont un peu plus compliqués que dans les autres cas du fait des deux sous états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$. Néanmoins ils ont été effectués le plus exactement possible en tenant compte de la densité de population définie par la relation (42).

Un moment quadrupolaire de NO égal à 2,10 D Å dans le calcul (a) et 1,90 D Å dans le calcul (b) permet d'obtenir pour $|m| < 11$ l'ordre de grandeur des largeurs de raies. Cependant, à $|m|$ élevé, les écarts entre largeurs théoriques et expérimentales sont plus importants que dans le cas des perturbateurs déjà étudiés. Nous avons alors considéré l'octupôle de NO. Le calcul (c) effectué

Figure 28

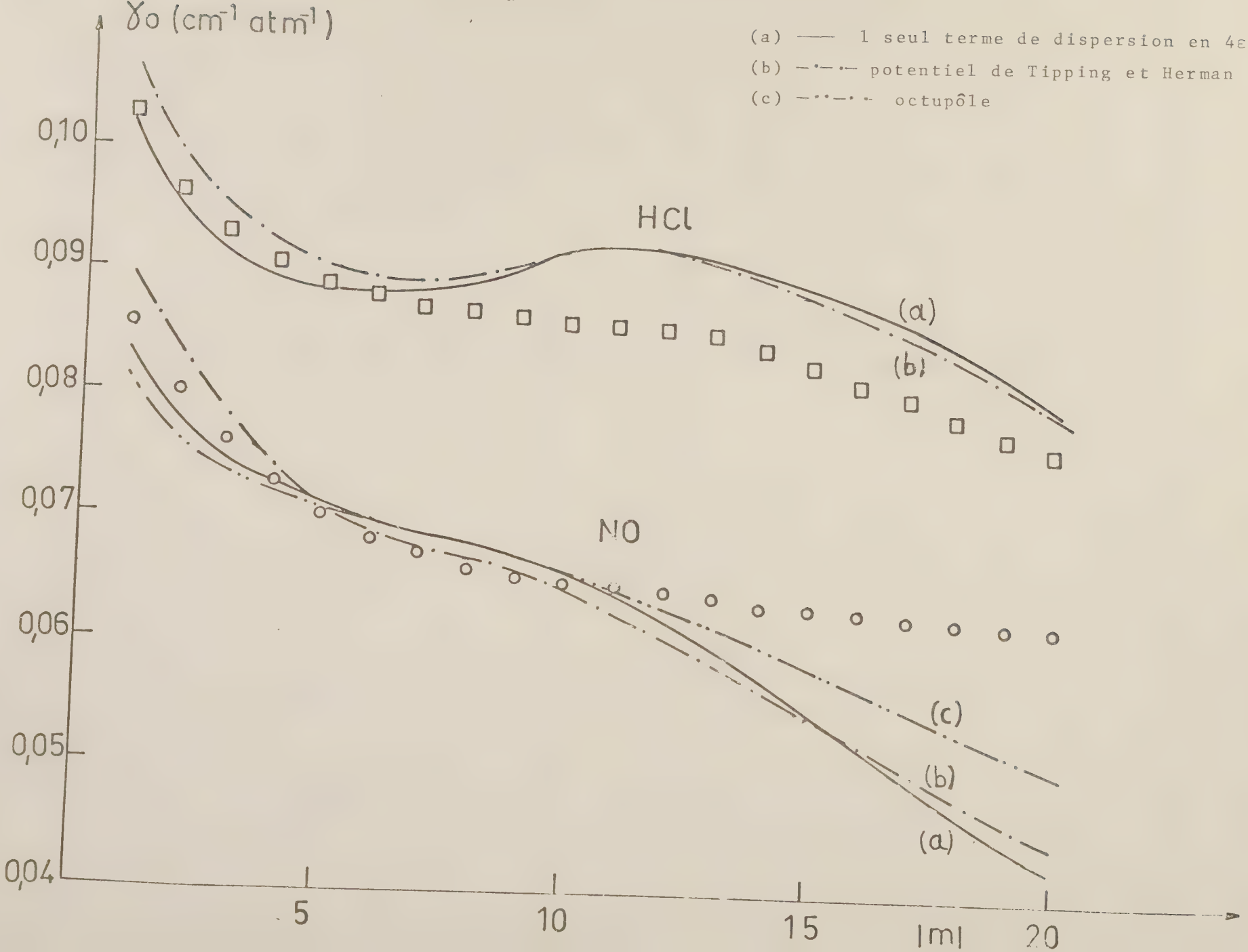

γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
(a) —— 1 seul terme de dispersion en 4εσo⁶
(b) —·—·— potentiel de Tipping et Herman
(c) —··—··— octupôle
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
HCl
NO
(a)
(b)
(c)
(b)
(a)
5
10
15
|m|
20

TABLEAU 30

Demi-largeur des raies de CO perturbé par HCℓ exprimée en mK/atm.

|m|	valeurs expérimentales	(a)	(b)
1	102,4	101,5	106,8
2	96,2	94	99,6
3	92,7	91,3	95,8
4	90,2	89,1	92,6
5	88,7	88,3	90,8
6	87,7	88,5	90
7	87,3	88,8	89,1
8	86,8	90,1	90,1
9	86,4	90,9	90,9
10	86,2	92,2	92
11	85,9	93	92,8
12	85,9	92,5	92,1
13	85,7	91,5	90,9
14	84,4	90,6	89,9
15	83	89,4	88,7
16	81,5	88,9	88,1
17	80,1	87,1	86,3
18	78,7	84,5	83,8
19	77,3	82,3	81,6
20	76,1	80	79,3

TABLEAU 31

Demi-largeur des raies de CO perturbé par NO exprimée en mK/atm.

|m|	valeurs expérimentales	(a)	(b)	(c)
1	85,5	83,7	89,5	81,1
2	80	77,6	82,9	76
3	75,8	75	78,4	73,8
4	72,7	72,9	73,6	71,9
5	70	71,1	70,3	70,5
6	68	69,9	68,5	69,5
7	66,5	69,1	67,6	68,7
8	65,5	68,2	66,7	67,9
9	64,8	67,2	65,6	67
10	64,4	65,9	64,2	65,9
11	64,1	64,2	62,5	64,6
12	63,8	62,3	60,6	63,2
13	63,5	60	58,6	61,6
14	63,1	57,5	56,5	60
15	62,7	54,9	54,4	58,3
16	62,4	52,2	52,3	56,6
17	62,1	49,6	50,1	54,9
18	61,8	47	48	53,4
19	61,7	44,7	46	51,9
20	61,5	42,5	44,2	50,5

avec $\theta_1 = 2\ D\ \mathring{A}$, $\theta_2 = 1{,}90\ D\ \mathring{A}$, $\Omega_1 = \Omega_2 = 4\ D\ \mathring{A}^2$ conduit pour $|m|>11$ à des valeurs de γ_o beaucoup plus satisfaisantes (fig. 28 tableau 31).

g) Largeur des raies de CO perturbé par CO_2

En adoptant $\theta_2 = 3{,}75\ D\ \mathring{A}$, valeur déterminée à partir des largeurs de raies de CO_2 pur (81) les résultats obtenus à l'aide des calculs (a) et (b) concordent assez bien avec les valeurs expérimentales de γ_o dans la région d'influence maximale de l'intéraction quadrupolaire définie par $|m| \sim 3$ (tableau 32). Cependant pour $|m|>9$ quelque soit le formalisme de l'énergie de dispersion ou de répulsion utilisé, les valeurs calculées de γ_o sont très inférieures aux valeurs mesurées (fig. 29). Nous estimons que seule une expression plus élaborée de l'énergie potentielle électrostatique (comportant notamment l'hexadécapôle de CO_2) permettrait d'obtenir un accord plus satisfaisant à $|m|$ élevé.

4) Conclusion

De la comparaison entre valeurs calculées et valeurs expérimentales de l'ensemble des largeurs de raies on peut tirer trois conclusions :

1) La courbure de trajectoire peut avoir une influence considérable sur l'élargissement des raies. Il s'avère donc nécessaire de connaître le mieux possible l'énergie potentielle isotrope pour décrire les trajectoires collisionnelles. Il nous semble en effet

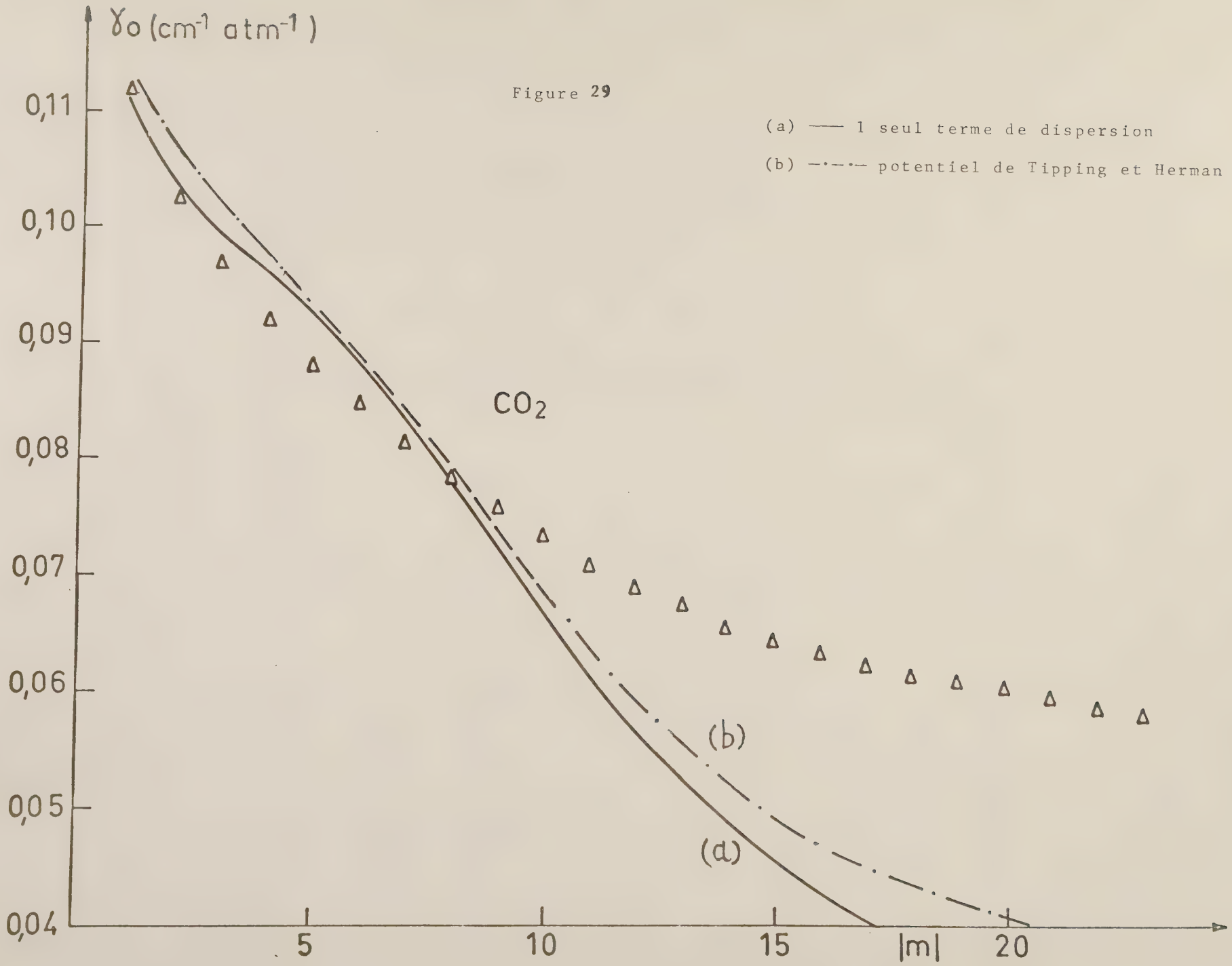


Figure 29

(a) —— 1 seul terme de dispersion

(b) —·—·— potentiel de Tipping et Herman

hasardeux d'utiliser le potentiel empirique 6-12 de Lennard - Jones qui, appliqué au couple CO - CO, a conduit à une valeur trop faible du moment quadrupolaire de CO.

2) La valeur du moment quadrupolaire des molécules perturbatrices, déterminée par comparaison entre valeurs calculées et mesurées des largeurs de raies peut d'autant plus dépendre de la contribution de l'énergie de dispersion (qui est prépondérante à |m| faible) que les interactions électrostatiques sont peu importantes. Ainsi une connaissance plus précise de l'énergie de dispersion permettrait dans le cas du couple $CO-O_2$ de préciser la valeur du moment quadrupolaire de l'oxygène et dans le cas du couple CO - H_2 de tester la validité du traitement semi-classique.

Il est très difficile de tirer une conclusion définitive sur chacune des contributions à l'énergie de dispersion considérée. Les courbes théoriques $\gamma_o = f(|m|)$ issues du calcul (a) ont un comportement plus satisfaisant que celles issues du calcul (b). Cependant en comparant les valeurs calculées et expérimentales de γ_o pour les faibles valeurs de |m|, il apparait que l'énergie de dispersion est légèrement sous-estimée (sauf pour le couple CO - H_2) dans le calcul (a). C'est pourquoi, nous retiendrons finalement la valeur du moment quadrupolaire des molécules CO, NO, N_2, et O_2 déterminée à partir du calcul (b). En supposant les trajectoires collisionnelles rectilignes et faisant abstraction des moments électriques d'ordre supérieur au quadrupôle, on obtient, compte tenu de la précision expérimentale :

$\theta(CO) = 2,10 \pm 0,1$ D.Å ; $\theta(NO) = 1,90 \pm 0,2$ D.Å

$\theta(O_2) = 1,20 \pm 0,15$ D.Å ; $\theta(N_2) = 1,80 \pm 0,2$ D.Å

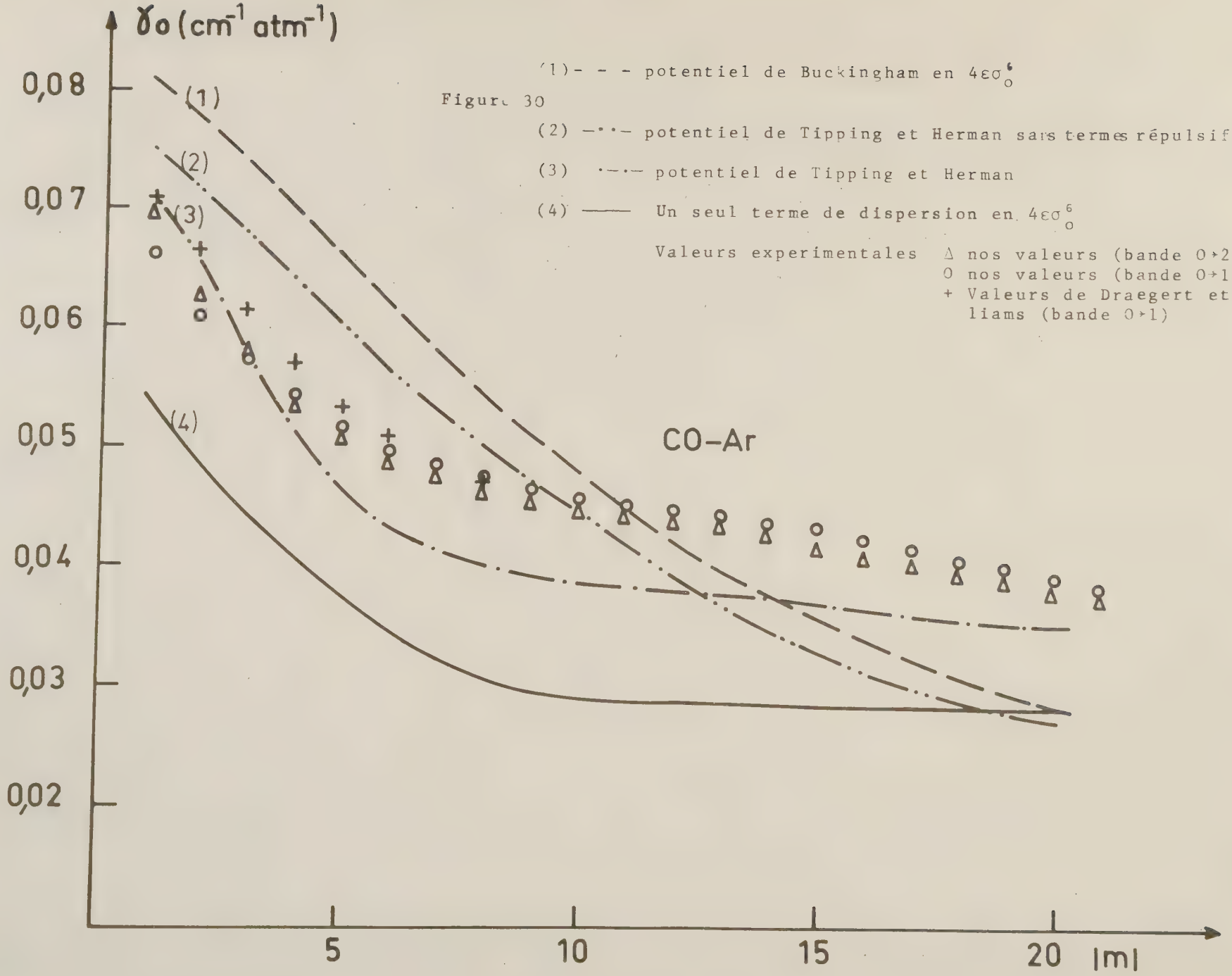


Figure 30

(1) - - - potentiel de Buckingham en $4\varepsilon\sigma_o^6$

(2) —··— potentiel de Tipping et Herman sans termes répulsifs

(3) ·—·— potentiel de Tipping et Herman

(4) ——— Un seul terme de dispersion en $4\varepsilon\sigma_o^6$

Valeurs experimentales Δ nos valeurs (bande 0→2)
O nos valeurs (bande 0→1)
\+ Valeurs de Draegert et Williams (bande 0→1)

3) Pour la plupart des perturbateurs le calcul (a) conduit à des courbes théoriques $\gamma_o = f(|m|)$ qui décroissent plus vite que les courbes expérimentales. Ces écarts de largeurs qui sont dûs à la faible contribution, à m élevé, des interactions quadrupolaires ont été réduits en tenant compte d'une part des forces de répulsion à court rayon d'action (calcul (b)) et d'autre part de l'octupôle des molécules active et perturbatrice pour les couples CO - CO et CO - NO (calcul (c)). Pour rendre compte de façon plus satisfaisante de la largeur des raies de |m| élevé, il s'avère donc nécessaire de considérer soit une énergie de répulsion (ou d'échange) plus importante que celle provenant du formalisme de Tipping et Herman, soit plus vraisemblablement les termes du développement multipolaire d'ordre supérieur au quadrupôle. Il est en effet probable qu'un accord plus effectif serait réalisé si l'on incluait dans les calculs l'hexadécapole ϕ des molécules étudiées : d'après la critère d'influence maximale de la contribution $\theta_1 - \phi_2$ sur l'élargissement des raies (Cf. relation (45)), celle-ci serait prépondérante dans la région définie par $|m| \sim 15$ pour les couples CO - CO, CO - N_2 CO - O_2 et CO - NO.

Pour terminer soulignons les deux exemples qui illustrent parfaitement l'influence déterminante dans certains domaines du potentiel électrostatique sur l'élargissement des raies :

1) Couple CO - HCl : la contribution du potentiel électrostatique est équivalente sur l'ensemble du domaine considéré ($|m| = 1$ à 20), les courbes théoriques et expérimentales $\gamma_o = f(|m|)$ sont parallèles.

TABLEAU 33

Constantes moléculaires utilisées.

Molécule	CO	Ar	Xe
M (gr)	28,01	39,94	131,3
α ($\mathring{A}^3$)	1,95	1,63	4
γ	0,1667	0	0
σ_o ($\mathring{A}$)	3,76	3,42	4,04
$\frac{\varepsilon}{k}$ ($^\circ K$)	100	120	223
$A_{//}$ ($\mathring{A}^4$)	2,67	0	0
$A_{\perp}$ ($\mathring{A}^4$)	0,05	0	0
d_{cM} ($\mathring{A}$)	0,21	0	0
B_o (cm^{-1})	1,92252	-	-
B_1 (cm^{-1})	1,905	-	-
B_2 (cm^{-1})	1,8875	-	-

Les constantes α, γ et σ_o sont tirées de la référence |76|.

TABLEAU 32

Demi-largeur des raies de CO perturbé par CO_2 exprimée en mK/atm.

|m|	valeurs expérimentales	(a)	(b)
1	111,8	110,6	114,4
2	102,6	102,9	106,6
3	96,7	99,5	102
4	92	96,1	97,6
5	88,2	92,6	93,5
6	84,8	88,4	88,9
7	81,3	83,5	83,9
8	78,2	78	78,4
9	75,5	72,2	72,9
10	72,8	66,6	67,8
11	70,4	61,3	63,1
12	68,4	56,5	59
13	66,9	52,3	55,5
14	65,3	48,5	52,3
15	63,9	45,3	49,6
16	62,8	42,7	47,3
17	61,8	40,6	45,4
18	60,9	39	43,6
19	60,2	37,8	42
20	59,5	36,8	40,6

2) Couple CO - CO_2 : la contribution $\theta_1 - \theta_2$ est prépondérante dans un domaine limité aux faibles valeurs de |m|, les courbes théoriques et expérimentales divergent quand |m| croît.

IV Calculs des largeurs de raies de CO perturbé par l'argon et le xénon

Nous avions effectué un calcul préliminaire en ne tenant compte que de la contribution en R^{-6} à l'énergie potentielle de dispersion et en retenant le coefficient $4\varepsilon\sigma_o^6$ (au lieu de $\frac{3}{2}\frac{U_1 U_2}{U_1+U_2}\alpha_1\alpha(2)$), les forces répulsives à court rayon d'action étant arbitrairement introduites au moyen du "cut off" $S_2(b) = 1$ pour $b_o < d$.

Dans le cas de l'argon, ce calcul nous a conduit à une courbe $\gamma_o = f(|m|)$ (figure 30) présentant la même allure que la courbe expérimentale moyenne mais beaucoup plus basse, l'écart moyen entre valeurs calculées et mesurées étant de l'ordre de 14 mK. La dépendance vibrationnelle très faible des paramètres moléculaires de CO n'ayant aucune influence sur l'élargissement des raies (résultat d'ailleurs confirmé par l'expérience), il n'est donc pas possible de négliger les contributions d'ordre supérieur à l'énergie potentielle. En particulier la contribution en R^{-7} qui nécessite la connaissance des coefficients $A_{1//}$ et $A_{1\perp}$ dans le formalisme de Buckingham et de la distance d_{MC} dans le formalisme de Tipping et Herman - ainsi que le potentiel répulsif peuvent jouer un rôle essentiel dans l'élargissement des raies.

BOULET et Coll. [44] ont récemment présenté une étude comparative des résultats obtenus à partir des formalismes de Buckingham

d'une part et de Tipping et Herman d'autre part, en faisant l'hypothèse de trajectoires collisionnelles rectilignes parcourues à vitesse constante $\bar{v}$ et en appliquant systèmatiquement la procédure de "cut off" d'Anderson.

1) Application du formalisme de Buckingham

L'expression de la fonction d'interruption correspondant au formalisme de Buckingham se déduit de l'ensemble des termes $S_2(b)$ donnés pour un couple de molécule linéaires dans la référence (58) en faisant dans ceux-ci :

$$\mu_2 = \theta_2 = \gamma_2 = A_{2//} = A_{2\perp} = 0$$

Les constantes moléculaires de CO, Ar et Xe utilisées dans les calculs sont rassemblées dans le tableau (33).

L'analyse des diverses contributions à $S_2(b_o)$ montre que les termes prépondérants - qui atteignent environ 75% de $S_2(b_o)$ - sont en $k_1 = 1$ (correspondant à des sauts quantiques de la molécule active $\Delta J = \pm 1$). Ces termes qui proviennent de la contribution en R^{-7} à l'énergie potentielle impliquent que l'élargissement des raies de CO par les gaz rares est dû essentiellement aux mécanismes de relaxation rotationnelle. Ces mécanismes sont donc intimement liés aux contributions provenant de la distance des centres de dispersion par rapport au centre de masse de CO.

Sauf pour des valeurs intermédiaires de |m|, les résultats calculés ne concordent pas de façon satisfaisante avec les données expérimentales (fig. 30 et 31 courbes 1), l'écart de largeurs pouvant dépasser 10 mK. A |m| élevé ce désaccord n'est pas entièrement imputable au procédé de "cut off" utilisé puisque jusqu'à

|m| = 18 dans le cas de l'argon et |m| = 16 dans le cas du xénon, la valeur critique du paramètre d'impact b_o est plus grande que la distance d'approche minimale d. On peut donc conclure que l'expression adoptée pour l'énergie d'interaction CO - gaz rare est insuffisante et qu'en particulier la contribution du potentiel répulsif (seules les forces à long rayon d'action ont été considérées) à l'élargissement des raies n'est peut-être pas négligeable.

2) Application du formalisme de Tipping et Herman

Un premier calcul effectué en excluant la partie répulsive du potentiel conduit à des résultats très proches de ceux obtenus à partir du formalisme de BUCKINGHAM (fig. 29 et 30 courbes 2) Ainsi les deux formalismes correspondant à des forces à longue distance sont équivalents et sont aussi insuffisants l'un que l'autre pour décrire les interactions CO-Ar et CO - Xe.

Les résultats obtenus (fig. 30 et 31 courbe 3) à l'aide de l'expression complète (44) du formalisme de Tipping et Herman sont beaucoup plus satisfaisants :

- à |m| faible, les valeurs calculées et mesurées concordent aux erreurs expérimentales près.
- Pour $|m| \geqslant 4$ l'accord est moins satisfaisant. Cependant dans le cas de l'argon l'écart relatif entre valeurs calculées et mesurées est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales (5%).

Aussi bien pour l'argon que pour le xénon, l'allure de la

courbe calculée $\gamma_o = f(|m|)$ est identique à celle de la courbe expérimentale moyenne, ce qui n'était pas le cas précédemment. De plus aucun problème de "cut off" n'apparait, même aux valeurs élevées de |m| puisque $b_o > d \quad \forall m$

Cette amélioration est donc dûe à la partie répulsive en cos 5 du potentiel intermoléculaire. L'introduction de cette partie répulsive entraine, pour chaque ordre k_1 considéré, l'apparition de deux nouveaux termes dans la fonction d'interruption (Cf. appendice B) du type :

$k_1 S_{rep}^{rep}$ qui est positif et $k_1 S_{rep}^{att}$ terme croisé négatif pour lequel la puissance négative de b est plus faible que celle du terme purement répulsif. La valeur du paramètre d'impact b_o diminuant lorsque |m| croît, le terme croisé négatif prévaut à |m| faible tandis qu'à |m| élevé le terme purement répulsif (dont la variation avec b est beaucoup plus rapide que le terme croisé) est prépondérant. Par rapport aux résultats obtenus en excluant le potentiel répulsif, il en résulte donc une diminution de la largeur à |m| faible et une très nette augmentation de celle-ci à |m| élevé. Cela nous conduit ainsi à un meilleur accord avec l'expérience (courbes 3 par rapport aux courbes 2).

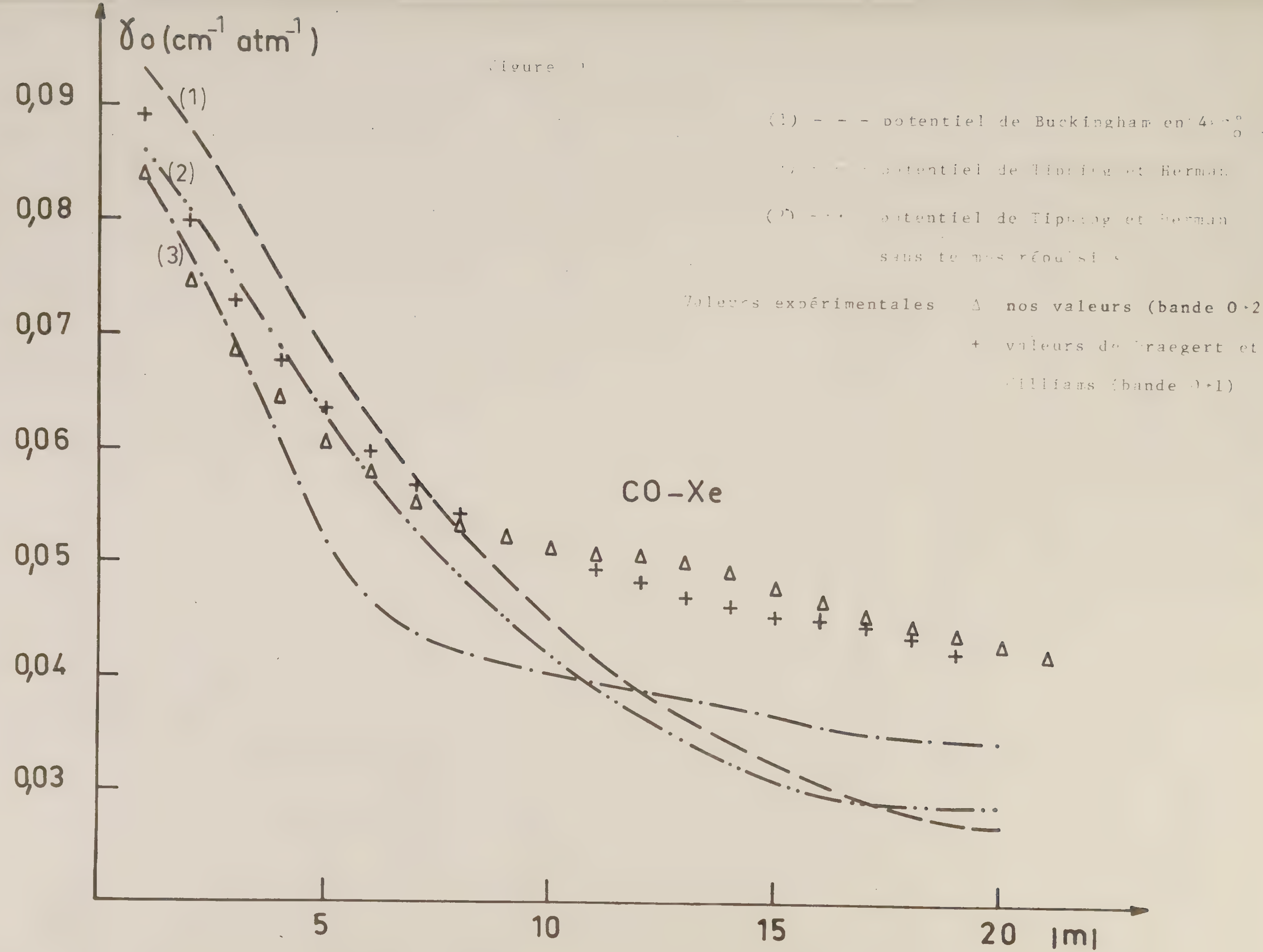
En considérant l'importance relative des différentes contributions à la fonction $S_2(b_o)$, il apparait, comme avec le formalisme de Buckingham, que les termes en $k_1 = 2$ sont négligeables (sauf pour les faibles valeurs de |m|), les termes en $k_1 = 1$ étant prépondérants. Ceci signifie que :

- la déséxcitation des niveaux d'énergie de CO par l'argon et le

xénon se produit à partir de chocs inélastiques.
- la distance entre les centres de dispersion et le centre de masse de CO joue un rôle capital aussi bien dans les interactions à long qu'à court rayon d'action.

Conclusion

Il est donc possible d'interpréter de façon satisfaisante l'élargissement des raies de CO perturbé par l'argon et le xénon à l'aide du formalisme semi-empirique de Tipping et Herman. Ce formalisme, modèle simplifié de celui de Buckingham pour les forces à long rayon d'action présente l'avantage d'introduire de façon très cohérente les forces répulsives dont l'influence sur l'élargissement des raies est très importante.



γo (cm⁻¹ atm⁻¹)
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
(1)
(2)
(3)
CO–Xe
5
10
15
20
|m|
(1) – – – potentiel de Buckingham
potentiel de
potentiel de
expérimentales
Δ nos valeurs (bande 0-2)
+ valeurs de
(bande

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons étudié le spectre de vibration-rotation de l'oxyde de carbone dans des conditions expérimentales très différentes : à faible pression, comprimé et perturbé par de nombreux gaz étrangers.

Cette étude nous a permis d'aboutir à plusieurs résultats significatifs. L'analyse des nombres d'onde des raies relatives aux transitions 0→2 et 0→3 nous a permis d'obtenir des constantes de vibration - rotation en bon accord avec les résultats les plus récents donnés dans la littérature. A partir des mesures d'intensité de la bande 0→3 de CO, il a été possible de déterminer les premiers termes du développement en série de la fonction dipolaire. En ce qui concerne les élargissements et les déplacements de raies nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales favorables qui consistent à associer l'emploi de spectromètres à haute résolvance à l'utilisation d'assez fortes pressions des gaz perturbateurs. Les résultats obtenus pour les élargissements à partir des diverses méthodes de mesure utilisées - méthode d'Izatt, de déconvolution, méthode purement expérimentale - restent toujours cohérents entre eux. Certains résultats sont originaux (couple CO - NO), d'autres apportent une amélioration notable par rapport aux déterminations effectuées jusqu'à présent (couples CO - HCl, CO - O_2 et CO - CO_2). A la précision des mesures, il n'a pas été possible de mettre en évidence une dépendance des élargissements avec la transition vibrationnelle

considérée, ce qui semble indiquer une différence de comportement observé avec, par exemple le chlorure d'hydrogène pour lequel l'effet vibrationnel est certain. Enfin nous avons pu évaluer l'ordre de grandeur extrèmement faible des déplacements de raies (à la limite des performances du spectromètre utilisé) essentiellement à partir d'une méthode de superposition de spectres.

Sur le plan théorique, nous avons tenté d'interpréter dans le cadre de la théorie d'Anderson - Tsao - Curnutte les élargissements de raies en utilisant un formalisme relativement élaboré de l'énergie potentielle d'interaction moléculaire. En appliquant un mode d'analyse qui permet une meilleure détermination des constantes moléculaires, nous avons déterminé une valeur du moment quadrupolaire de certaines molécules linéaires.

Cependant l'accord entre la théorie et l'expérience ne peut être considéré comme totalement satisfaisant. En ce qui concerne le mode de résolution envisagé - c'est à dire le passage de l'énergie potentielle d'interaction à l'expression théorique de l'élargissement des raies - diverses approximations ont été utilisées tellesque le traitement semi-classique du mouvement des molécules, la procédure de "cut off" et la limitation au deuxième ordre de la section efficace différentielle, un modèle collisionnel simplifié. D'autre part les énergies d'induction et de dispersion ne peuvent être actuellement déterminées qu'en effectuant d'importantes approximations. De plus on ne peut rendre compte de l'énergie répulsive qui joue un rôle essentiel dans les interactions CO - gaz rares qu'à l'aide d'un formalisme empirique.

APPENDICE A

Contributions des interactions électrostatiques suivantes : dipôle 1 - octupôle 2, dipôle 2 - octupôle 1, quadrupôle 1 - octupôle 2, quadrupôle 2 - octupôle 1, octupôle 1 - octupôle 2.

Expression de l'énergie potentielle

$$V\mu_1\Omega_2 = \frac{1}{2}\frac{\mu_1.\Omega_2}{R^5}\{5[3(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) - 7(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)](\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^2$$

$$-3[(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) - 5(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)]\}$$

$$V\theta_1\Omega_2 = \frac{5}{8}\frac{\theta_1\Omega_2}{R^6}[6(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)(\vec{e}_1\,\vec{e}_2)^2 + 6(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) - 42(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^2$$

$$(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) + 63(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^3(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)^2 - 21(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)^2 - 7(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^3$$

$$+ 3\,\vec{R}_o\,\vec{e}_2)|$$

$$V\Omega_1\Omega_2 = \frac{5}{4}\frac{\Omega_1\Omega_2}{R^7}[2(\vec{e}_1\vec{e}_2)^3 - 42(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) + 3(\vec{e}_1\,\vec{e}_2)$$

$$- 21(\vec{e}_1\,\vec{R}_o)^2(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) - 21(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) - 21(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)$$

$$+ 189(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)^2(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^2(\vec{e}_1\,\vec{e}_2) - 231(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)^3(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^3$$

$$+ 63(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)^3(\vec{R}_o\,\vec{e}_2) + 63(\vec{R}_o\,\vec{e}_1)(\vec{R}_o\,\vec{e}_2)^3]$$

Les expressions de $V_{\mu_2\,\Omega_1}$ et $V_{\theta_2\,\Omega_1}$ se déduisent de $V_{\mu_1\,\Omega_2}$ et $V_{\theta_1\,\Omega_2}$ en permettant les indices 1 et 2.

$$P_5(k) = \sum_{j'_i j'_2} C^{(3)}_{j'_i} \; C^{(3)}_{j'_2} \; f_5(k) + \sum_{j'_f j'_2} C^{(3)}_{j'_f} \; C^{(3)}_{j'_2} \; f_5(k)$$

$P'_3(k)$ s'obtient en inversant dans l'expression des coefficients $C^{(n)}_{j'}$ de $P_3(k)$ les indices 1 et 3.

Les coefficients de Clebsch - Gordan du type $C^{(n)}_{j'}$ et D sont définis par :

$C^{(n)}_{j'} \; |\langle jnoo|j'o\rangle|^2$, $D = (-1)^{j_i + j_f} \; 2\left[(2j_1 + 1)(2j_f + 1)\right] C^{(2)}_{j_i} \; C^{(2)}_{j_f}$ $\times W$ où $W = W(j_i j_f j_i j_f, 12)$ est un coefficient de Racah.

La fonction $f_3(k)$ est la même que celle relative à l'interaction quadrupôle - quadrupôle. Les fonctions $f_4(k)$, $f_5(k)$ ainsi que les fonctions intégrées $F_4(k)$ et $F_5(k)$ ont pour expression :

$$f_4(k) = \left(\frac{k^5}{384}\right)^2 \left[K_5^2 + 10\,K_4^2 + 45\,K_3^2 + 120\,K_2^2 + 210\,K_1^2 + 126\,k_0^2\right]$$

$$f_5(k) = \left(\frac{k^6}{3840}\right)^2 \left[K_6^2 + 12K_5^2 + 66K_4^2 + 220K_3^2 + 495K_2^2 + 792K_1^2 + 462K_0^2\right]$$

$$F_4(k) = \left(\frac{k^5}{384}\right)^2 \left[K_6K_4 + 10K_5K_3 + 45K_4K_2 + 120K_3K_1 + 210K_2K_0 - K_5^2 - 10K_4^2 - 45K_3^2 - 120K_2^2 - 84K_1^2 - 126K_0^2\right]$$

$$F_5(k) = \left(\frac{k^6}{3840}\right)^2 \left[K_7K_5 + 12K_6K_4 + 66K_5K_3 + 220K_4K_2 + 495K_3K_1\right.$$

Expression de la fonction d'interruption correspondante

$$S^{1,3}_{2\mu_1} = \frac{32}{105}\left[\frac{\mu_1\,\Omega_2}{\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b^8}\,p_3(k)$$

$$S^{3,1}_{2\mu_2} = \frac{32}{105}\left[\frac{\mu_2\,\Omega_1}{\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b^8}\,p'_3(k)$$

$$S^{2,3}_{2\theta_1} = \frac{128}{525}\left[\frac{\theta_1\,\Omega_2}{\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b^{10}}\,p_{4D}(k)$$

$$S^{2,3}_{2\Omega_1} = \frac{1024}{441}\left[\frac{\Omega_1\,\Omega_2}{\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b^{12}}\,p_5(k)$$

$$S^{3,2}_{2\theta_2} = \frac{128}{525}\left[\frac{\theta_2\,\Omega_1}{\hbar v}\right] \frac{1}{b^{10}}\,p_4(k)$$

avec :

$$p_3(k) = \sum_{j'_i j'_2} C^{(1)}_{j'_i} C^{(3)}_{j'_2} f_3(k) + \sum_{j'_f j'_2} C^{(1)}_{j'_f} C^{(3)}_{j'_2} f_3(k)$$

$$p_4(k) = \sum_{j'_i j'_2} C^{(3)}_{j'_i} C^{(2)}_{j'_2} f_4(k) + \sum_{j'_f j'_2} C^{(3)}_{j'_f} C^{(2)}_{j'_2} f_4(k)$$

$$p_{4D}(k) = \sum_{j'_i j'_2} C^{(2)}_{j'_i} C^{(3)}_{j'_2} f_4(k) + \sum_{j'_f j'_2} C^{(2)}_{j'_f} C^{(3)}_{j'_2} f_4(k)$$

$$+ D \sum_{j'_2} C^{(3)}_{j'_2} f_4(k)$$

$$+ 792\, K_2 K_0 - K_6^2 - 12\, K_5^2 - 66\, K_4^2 - 220\, K_3^2 - 495\, K_2^2 - 330\, K_1^2 - 462\, K_0^2$$

Dans ces expression $K_n(k)$ sont des fonctions de Bessel définies dans la référence (20).

APPENDICE B

Contributions dues au formalisme de Tipping et Herman

Expression de l'énergie potentielle

$$V(R,\xi) = \left(-\frac{4\varepsilon\sigma_o^6}{R^6} + \frac{4\varepsilon\sigma_o^{12}}{R^{12}}\right) + \left(-\frac{4\varepsilon\sigma_o^6}{R^7} + \frac{8\varepsilon\sigma_o^{12}}{R^{13}}\right) 6\, d_{MC} P_1(\cos\xi)$$

$$+ \left(-\frac{4\varepsilon\sigma_o^6}{R^6} + \frac{4\varepsilon\sigma_o^{12}}{R^{12}}\right) \gamma_1\, P_2(\cos\xi)$$

Expression de la fonction d'interruption correspondante

1) Terme en $k_1 = 1$

$$^1S_2 = \frac{1}{6}(4\varepsilon\sigma_o^6)^2 \left[\frac{15\Pi d_{MC}}{8\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b^{12}} R_1(k)$$

$$- \frac{77}{160}(4\varepsilon\sigma_o^9)^2 \left[\frac{15\Pi d_{MC}}{8\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b^{18}} R_2(k)$$

$$+ \frac{160083}{460800}(4\varepsilon\sigma_o^{12})^2 \left[\frac{15\Pi d_{MC}}{8hv}\right]^2 \frac{1}{b^{24}} R_3(k)$$

2) Terme en $k_1 = 2$

$$^2S_2 = \frac{21}{10} (4\varepsilon\sigma_o^6)^2 \left[\frac{\Pi\gamma}{16\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b10} R_{4D}(k)$$

$$- \frac{63}{20} (4\varepsilon\sigma_o^9)^2 \left[\frac{\Pi\gamma}{16\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b16} R_{5D}(k)$$

$$+ \frac{48951}{40960} (4\varepsilon\sigma_o^{12})^2 \left[\frac{\Pi\gamma}{16\hbar v}\right]^2 \frac{1}{b22} R_{6D}(k)$$

avec :

$$R_1(k) = \sum_{j'_i} C^{(1)}_{j'_i} g_1^{TH}(k) + \sum_{j'_f} C^{(1)}_{j'_f} g_1^{TH}(k)$$

$$R_2(k) = \sum_{j'_i} C^{(1)}_{j'_i} g_2^{TH}(k) + \sum_{j'_f} C^{(1)}_{j'_f} g_2^{TH}(k)$$

$$R_3(k) = \sum_{j'_i} C^{(1)}_{j'_i} g_3^{TH}(k) + \sum_{j'_f} C^{(1)}_{j'_f} g_3^{TH}(k)$$

$$R_{4D}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2)}_{j'_2} g_4^{TH}(k) + \sum_{j'_f} C^{(2)}_{j'_f} g_4^{TH}(k) + D$$

$$R_{5D}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2)}_{j'_i} g_5^{TH}(k) + \sum_{j'_f} C^{(2)}_{j'_f} g_5^{TH}(k) + D$$

$$R_{6D}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2)}_{j'_i} g_6^{TH}(k) + \sum_{j'_f} C^{(2)}_{j'_f} g_6^{TH}(k) + D$$

Les fonctions $g^{TH}(k)$ ainsi que les fonctions intégrées $G^{TH}(k)$ ont pour expression:

$$g_1^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{225} (2k^6 + 18k^5 + 81k^4 + 228k^3 + 414k^2 + 450k + 225)$$

$$g_2^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{155925} \left(2\,k^9 + 45\,k^8 + 504\,k^7 + 3630\,k^6 + 18270\,k^5 \right.$$

$$\left. + 65835\,k^4 + 168210\,k^3 + 292005\,k^2 + 311850\,k + 155925 \right)$$

$$g_3^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{108056025} \left(2\,k^{12} + 72\,k^{11} + 1296\,k^{10} + 15330\,k^9 \right.$$

$$\left. + 131985\,k^8 + 866880\,k^7 + 4432680\,k^6 + 17701740\,k^5 + 54573750\,k^4 \right.$$

$$\left. + 126214200\,k^3 + 207181800\,k^2 + 216112050\,k + 108056025 \right)$$

$$g_4^{TH}(4) = \frac{e^{-2k}}{63} \left(2\,k^6 + 12\,k^5 + 39\,k^4 + 84\,k^3 + 126\,k^2 + 126\,k + 63 \right)$$

$$g_5^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{45360} \left(2\,k^9 + 36\,k^8 + 330\,k^7 + 1974k^6 + 8343\,k^5 + 25560\,k^4 \right.$$

$$\left. + 56700\,k^3 + 88830\,k^2 + 90720\,k + 45360 \right)$$

$$g_6^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{33041925} \left(2\,k^{12} + 60\,k^{11} + 912\,k^{10} + 9210\,k^9 + 68445\,k^8 \right.$$

$$\left. + 393120\,k^7 + 1786680\,k^6 + 6467580\,k^5 + 1847470\,k^4 + 40483800\,k^3 \right.$$

$$\left. + 64297800\,k^2 + 66083850\,k + 33041925 \right)$$

$$G_1^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{225} \left(2\,k^5 + 13\,k^4 + 42\,k^3 + 81\,k^2 + 90\,k + 45 \right)$$

$$G_2^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{1247400} \left(16\,k^9 + 296\,k^7 + 2700\,k^6 + 15540\,k^5 + 60690\,k^4 \right.$$

$$\left. + 162540\,k^3 + 289170\,k^2 + 311850\,k + 155925 \right)$$

$$G_3^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{108056025} (2\,k^{11} + 61\,k^{10} + 930\,k^9 + 9285\,k^2 + 66990\,k^7$$

$$+ 364455\,k^6 + 1517040\,k^5 + 4806900\,k^4 + 11311650\,k^3 + 18753525\,k^2$$

$$+ 19646550\,k + 9823275)$$

$$G_4^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{252} (8\,k^5 + 36\,k^4 + 84\,k^3 + 126\,k^2 + 126\,k + 63)$$

$$G_5^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{45360} (2\,k^8 + 30\,k^7 + 225\,k^6 + 1074\,k^5 + 3510\,k^4 + 8010\,k^3$$

$$+ 12645\,k^2 + 12960\,k + 6480)$$

$$G_6^{TH}(k) = \frac{e^{-2k}}{66083850} (4\,k^{11} + 102\,k^{10} + 1314\,k^9 + 11193\,k^8 + 69732\,k^7$$

$$+ 332982\,k^6 + 1242485\,k^5 + 3616515\,k^4 + 8017380\,k^3 + 12819870\,k^2$$

$$+ 13216770\,k + 6608385)$$

REFERENCES

(1) C. HAEUSLER - Thèse, Paris (1965)

(2) M. CZERNY, A.F. TURNER - Z. Physik, 61, 792 (1930)

(3) M. SERGENT - Thèse, Paris (1959)

(4) A.B. SHAFER, L.R. MEGILL, L. DROPPLEMAN, J. Opt. Soc. Am. 54, 879 (1964)

(5) W.F. MEGGERS, K.G. KESSLER, J. Opt. Soc. Am. 40, 737 (1950)

(6) V. KAUFMAN J. Opt. Soc. Am. 52, 866 (1962)

(7) C. ROSSETTI - Communication privée

(8) C. HERZBERG et K.N. RAO, J. Chem. Phys. 17, 1099 (1949)

(9) E.K. PLYLER, W.S. BENEDICT et S. SILVERMAN, J. Chem. Phys. 20, 175 (1952)

(10) E.K. PLYLER, L.R. BLAINE et W.S. CONNOR, J. Opt. Soc. Am. 45, 102 (1955)

(11) D.H. RANK, A.H. GUENTHER, G.D. SAKSENA, J.N. SHEARER et T.A. WIGGINS, J. Opt. Soc. Am. 47, 686 (1957)

(12) D.H. RANK, A.G. St PIERRE et T.A. WIGGINS, J. Mol. Spectr. 18, 418 (1965)

(13) K.N. RAO, C.J. HUMPHREYS et D.H. RANK, "Wavelength Standards in the Infrared" Academic Press (1966)

(14) A.W. MANTZ, E.R. NICHOLS, B.D. ALPERT et K.N. RAO, J. Mol. Spectr. 35, 325 (1970)

(15) J.P. BOUANICH, A. LEVY et C. HAEUSLER, C.R. Acad. Sc. Paris 264, 944 (1967)

(16) L. PAULING et E.B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, Mac Graw Hill Book Comp. Inc. New-York

(17) J.L. DUNHAM, Phys. Rev. 41, 721 (1932)

(18) V. WEISSKOPF et E. WIGNER, Zeits F. Physik 63, 54 (1930)
65, 18 (1931)

(19) P.W. ANDERSON, Ph. D. Dissertation, Harvard (1949)
Phys. Rev. 76, 647 (1949)

(20) C.J. TSAO et CURNUTTE, J.Q.S.R.T. 2, 41 (1962)

(21) L. GALATRY et D. ROBERT, Cours de 3ème cycle de spectronomie, Paris (1969 - 70)

(22) C. BOULET - Thèse de 3ème cycle, Paris (1971)

(23) M. GIRAUD - Thèse, Marseille (1972)

(24) P. BARCHEWITZ - Spectroscopie atomique et moléculaire, Tome II Chapitre IV, Masson, (1972)

(25) C. BOULET, E. PIOLLET et A. LEVY, C.R. Acad. Sc. Paris, 273, 960 (1971)

(26) C. BOULET, A. LEVY et R. FARRENQ, C.R. Acad. Sc. Paris, 273, 467 (1971)

(27) W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. Moore et S. SIVERMAN Can. J. Phys. 34, 830 (1956)

(28) J.R. IZATT, Progress Rept, Johns Hopkins Univ., Baltimore, Mel. (1960)

(29) H.J. KOSTKOWSKI et A.M. BASS, J. Opt. Soc. Am. 46, 1060 (1956)

(30) S.S. PENNER, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas emissivities, Addison, Wesley 61 (1959)

(31) A.F. JONES et D.L. MISELL, Brit. J Appl. Phys., 18, 1479 (1967)

(32) R.H. HUNT, R.A. TOTH et E.K. PLYLER, J. Chem. Phys. 49, 3909 (1968)

(33) R. FARRENQ, F. MEYER - BOURBONNEUX, P. PINSON, C. MEYER et P. BARCHEWITZ Appl. Optics 9, 1587 (1970)

(34) D.E. BURCH et D.A. GRYVNAK, J. Chem. Phys. 47, 4930 (1967)

(35) J.M. DOWLING, J.Q.S.R.T. 9, 1613 (1969)

(36) D.A. DRAEGERT et D. WILLIAMS, J. Opt. Soc. Am. 58, 1399 (1968)

(37) D.H. RANK, D.P. EASTMAN, B.S RAO et T.A. WIGGING, J. Mol. Spectrosc. 10, 34 (1963)

(38) R.H. THIBAULT, J.H. JAFFE et E.K. PLYLER, J. Res, Natn., Bur., Stand. 67, 113 (1963)

(39) M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 53, 352 (1970)

(40) T.C. JAMES et E.K. PLYLER, J. Chem. Phys. 40, 221 (1964)

(41) P. VARANASI, J.Q.S.R.T., 11,249 (1971)

(42) C. CRANE, ROBINSON et H.W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. (London) A 272, 453 (1963)

(43) G.D.T. TEJWANI , J.Q.S.R.T. 12, 123 (1972)

(44) C. BOULET, P. ISNARD et A. LEVY, J.Q.S.R.T. (à paraître)

(45) R. HERMAN et R.J. RUBIN, Astrophys. 121, 533 (1955)

(46) R. HERMAN, R.W. ROTHERY et R.J. RUBIN, J. Mol. Spectros. 2, 369 (1958)

(47) L.A. YOUNG et W.J. EACHUS, J. Chem. Phys. 44, 4195 (1966)

(48) R.C. HERMAN et K.E. SHULER, J. Chem. Phys. 22, 481 (1954)

(49) L. HOCHARD - DEMOLLIERE, J. Phys. 27, 341 (1966)

(50) H.J. KOSTKOWSKI et A.M. BASS, J.Q.S.R.T. 1, 177 (1961)

(51) U.P. OPPENHEIM et H. GOLDRING, J.Q.S.R.T 2, 293 (1963)

(52) B. SCHURIN et R.E. ELLIS, J. Chem. Phys. 45, 2528 (1966)

(53) B. ROSENBLUM, A.H. NETHERCOT et C.H. TOWNES, Phys. Rev. 109, 400 (1958)

(54) F. GRIMALDI, A LECOURT et C. MOSER, Int. J. Quant. Chem. 15, 153 (1967)

(55) C.A. BURROS, J. Chem. Phys. 28, 427 (1958)

(56) A.D. BUCKINGHAM, Advan. Chem. Phys. 12, 107 (1967)

(57) C. GIRARDET et D. ROBERT, J. Mol. Struct. 7, 31 (1971)

(58) D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY, J. Chem. Phys. 53, 2192 (1969)

(59) R.H. TIPPING et R.M. HERMAN, J.Q.S.R.T., 10, 881 (1970)

(60) R.M. HERMAN et R.H. TIPPING, J.Q.S.R.T. 10, 897 (1970)

(61) F. LONDON, Trans. far. Soc. 33, 8 (1937)

(62) J.O. ARTMAN et J.P. GORDON, Phys. Rev. 96, 1237 (1954)

(63) H. BRABOV, G. AMEER et W. BENESCH, J. Chem. Phys. 33, 145 (1960)

(64) A. BEN REUVEN, S. KIMEL, M.A. HIRSHFELD et J.H. JAFFE, J. Chem. Phys. 35, 955 (1961)

(65) P. ISNARD, Thèse de 3ème cycle, Paris (1971)

(66) E.M. ROSE, Elementary Theory of angular momentum

(67) M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, C.R. Acad. Sc. Paris 273, 269 (1971)

(68) G. YAMAMOTO et M. HIRONO, J.Q.S.R.T 11, 1537 (1971)

(69) M. CATTANI, J. Chem. Phys. 52, 4566 (1970)

(70) C. GIRARDET, Thèse de 3ème cycle, Besançon (1970)

(71) H. FRIEDMAN et S. KIMEL, J. Chem. Phys. 43, 3925 (1965)

(72) W.S. BENEDICT et H. HERMAN, J.Q.S.R.T. 3, 265 (1963)

(73) P. VARANASI et G.D.T. TEJWANI , J.Q.S.R.T. 12, 123 (1972)

(74) J.E. STOGRYN et A.P. STOGRYN, Molec. Phys. 53, 352 (1970)

(75) M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, C.R. Acad. Sc. Paris 272, 1252 (1971)

(76) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, Molecular theory of gases and liquids. Wiley, N.Y. (1967)

(77) Tables internationales de constantes. Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques. Pergamon Press (1970)

(78) M. CATTANI, Communication privée.

(79) W COLOS et C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod.Phys . 32, 219 (1960)

(80) A. LEVY, E. PIOLLET, MARIEL, J.P. BOUANICH et C. HAEUSLER, J.Q.S.R.T. 10, 203 (1970)

(81) E. ARIE, N. LACOME, C. BOULET et J.P. BOUANICH, C.R. Acad. Sc. Paris 274, 634 (1972)